

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003年5月15日 (15.05.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/040058 A1

(51) 国際特許分類⁷: C04B 35/50, 35/46, B01D 71/02, B01J 19/24, C01B 13/02, 3/36, C07C 5/48, 11/02

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/11593

(22) 国際出願日: 2002年11月7日 (07.11.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2001-344218 2001年11月9日 (09.11.2001) JP
特願2002-149496 2002年5月23日 (23.05.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社ノリタケカンパニーリミテド (NORITAKE CO., LIMITED) [JP/JP]; 〒451-8501 愛知県名古屋市西区則武新町三丁目1番36号 Aichi (JP). 中部電力株式会社 (CHUBU ELECTRIC POWER CO., INC.) [JP/JP]; 〒461-8680 愛知県名古屋市東区東新町1番地 Aichi (JP).

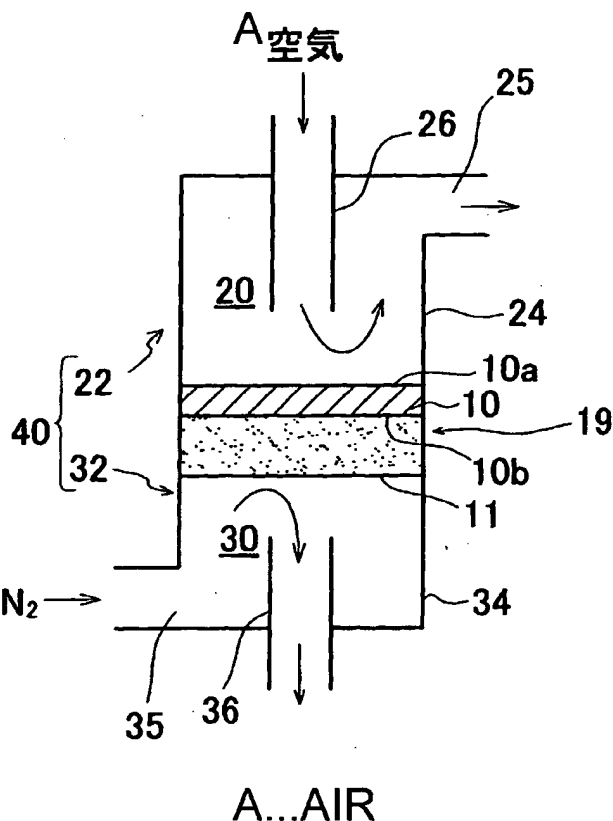
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鈴木 毅裕 (SUZUKI, Takehiro) [JP/JP]; 〒451-8501 愛知県名古屋市西区則武新町三丁目1番36号 株式会社ノリタケカンパニーリミテド内 Aichi (JP). 深谷 淳 (FUKAYA, Atsushi) [JP/JP]; 〒474-0022 愛知県大府市若草町三丁目65番地 Aichi (JP). 田口 久富

[続葉有]

(54) Title: OXYGEN ION CONDUCTING CERAMIC MATERIAL AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: 酸素イオン伝導性セラミック材およびその利用



(57) Abstract: A ceramic material capable of conducting an oxygen ion which has a perovskite structure and a composition represented by a general formula: $(Ln_{1-x}M_x)(Ti_{1-y}Fe_y)O_3$ wherein Ln represents at least one selected from the lanthanoid elements, M represents at least one selected from the group consisting of Sr, Ca and Ba, $0 < x < 1$, $0.4 \leq y < 1$, and $x + y \geq 1$; an oxygen ion permeable module using the ceramic material; and a chemical reaction apparatus such as an oxygen separation unit using the module. The ceramic material is excellent in the balance of oxygen ion conductivity and durability (such as less susceptibility to cracking), and an oxygen ion permeable module using the ceramic material can be utilized as a component of an oxygen separation unit, an oxidation apparatus (such as a reaction apparatus for the partial oxidation of a hydrocarbon) and the like.

[続葉有]

WO 03/040058 A1



(TAGUCHI, Hisatomi) [JP/JP]; 〒451-8501 愛知県 名古屋市西区則武新町 三丁目 1 番 3 6 号 株式会社ノリタケカンパニーリミテド内 Aichi (JP). 長屋 重夫 (NAGAYA, Shigeo) [JP/JP]; 〒459-8522 愛知県 名古屋市緑区大高町 字北関山 2 0 番地の 1 中部電力株式会社 電力技術研究所内 Aichi (JP). 古村 清司 (KOMURA, Kiyoshi) [JP/JP]; 〒459-8522 愛知県 名古屋市緑区大高町 字北関山 2 0 番地の 1 中部電力株式会社 電力技術研究所内 Aichi (JP). 渡邊 彰三 (WATANABE, Syozo) [JP/JP]; 〒459-8522 愛知県 名古屋市緑区大高町 字北関山 2 0 番地の 1 中部電力株式会社 電力技術研究所内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 快友国際特許事務所 (KAI-U PATENT LAW FIRM); 〒450-0002 愛知県 名古屋市中村区名駅 四丁目 2 7 番 2 3 号 名古屋三井ビルディング東館 Aichi (JP).

(81) 指定国 (国内): CA, JP, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, FR, GB, NL).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

本発明は、酸素イオン伝導性と耐久性（クラックの発生しにくさ等）とのバランスに優れたセラミック材、かかるセラミック材を用いた酸素イオン透過モジュールおよび酸素分離装置その他の化学反応装置を提供することを目的とする。

本発明の酸素イオン伝導性セラミック材は、ペロブスカイト型の結晶構造を有し、一般式 $(Ln_{1-x}M_x)(Ti_{1-y}Fe_y)O_3$ （ただし、 Ln はランタノイドから選択される少なくとも一種であり、 M は Sr , Ca および Ba からなる群から選択される少なくとも一種であり、 $0 < x < 1$, $0.4 \leq y < 1$, $x + y \geq 1$ である。）で表される組成をもつ。このようなセラミック材を備えて構成された酸素透過モジュールは、酸素分離装置、酸化反応用装置（例えば炭化水素部分酸化用反応装置）等の構成要素として利用することができる。

明細書

酸素イオン伝導性セラミック材およびその利用

技術分野

- 本発明は、酸素イオンを選択的に透過させるための酸素イオン伝導性セラミック材に関する。また本発明は、このセラミック材を備える酸素イオン透過モジュールに関する。さらに本発明は、この酸素イオン透過モジュールを用いて構成される酸素分離装置、酸化用反応装置（例えば炭化水素部分酸化用反応装置）等の化学反応装置に関する。

10 背景技術

- 高温（例えば500℃以上）において酸素イオンを選択的に透過させる性質を有するセラミック（酸素イオン伝導体）が知られている。このような酸素イオン伝導体から形成されたセラミック材は、酸素を含有する混合ガスから酸素を分離する等の目的に利用することができる。例えば、酸素イオン伝導体として酸化ジルコニウムを用いる酸素分離方法が知られている。この分離方法の典型的な形態においては、図11に示すように、酸化ジルコニウムからなる膜状セラミック材（酸素透過膜）110の両面に外部電極（図示せず）を取り付け、これらの電極を外部回路116で短絡させる。そして、膜状セラミック材110の一方の表面110a側の酸素分圧に対して他方の表面110b側の酸素分圧がより低くなるようにこのセラミック材110を設置する。かかる構成とすることにより、セラミック材110の一方の表面110aでは酸素分子が電子を受容して酸素イオンとなり、この酸素イオンが酸化ジルコニウム中を拡散（伝導）して他方の表面110bに到達し、ここで酸素イオンが電子を放出して酸素分子となる。放出された電子は外部回路116を通じて一方の表面110a側に戻される。このようにして、セラミック材110の一方の面110aに接触するガス中から酸素が連続的に分離される。この種の技術としては、特許第3173724号公報（特開平10-180031号公報）および特開平9-299749号公報に開示されたもの等がある。

一方、酸素イオン伝導体のなかには、酸素イオン伝導性ととも電子伝導性（ホール伝導性を含む意味である。）を示すものがある。このような酸素イオン伝導体は、電子－酸素イオン混合伝導体（以下、単に「混合伝導体」ともいう。）と呼ばれることもある。かかる混合伝導体からなる膜状セラミック材は、図12に示すように、このセラミック材120自体が電子伝導性を有することから、両面を短絡させるための外部電極や外部回路等を用いることなく、一方の面120aから他方の面120bへと連続して酸素イオンを透過させることができる。この種の技術としては、特開2001-106532号公報、特開2001-93325号公報、特開2000-154060号公報、特開平11-335164号公報、特開平11-335165号公報、特開平10-114520号公報、特開昭56-92103号公報、特許第2533832号公報（特開平6-198149号公報）、特許第2813596号公報（特開平6-219861号公報）、特許第2966340号公報（特開平8-276112号公報）、特許第2966341号公報（特開平9-235121号公報）、特許第2993639号公報（特開平11-253769号公報）、米国特許第5,306,411号明細書、米国特許第5,356,728号明細書、特開2001-269555号公報、特開2002-12472号公報および特開2002-97083号公報に開示されたもの等がある。

これらのうち代表的な酸素イオン伝導体として、 LaSrCoO_3 系のペロブスカイト型混合伝導体が挙げられる。この伝導体は、 LaCoO_3 を基本とするペロブスカイト型構造において、 La の一部が Sr により置き換えられた結晶構造を有する。さらに Co の一部が Fe 等の遷移金属元素により置き換えられた結晶構造の LaSrCoFeO_3 系ペロブスカイト型混合伝導体も提案されている。

25。このような組成の伝導体では、一般に La の Sr による置換割合が高くなるにつれて酸素イオン伝導性は向上する傾向にある。しかし、 Sr による置換割合の高い組成では、このような伝導体からなる膜状セラミック材等を形成（焼成）する際や、得られたセラミック材の使用時（例えば酸素透過膜としての使用時）等において、このセラミック材にクラックが入りやすい。特に還元性雰囲気曝露

れると、伝導体が還元され、これにより伝導体の結晶構造が変化してクラックが発生しやすくなる。クラックの入ったセラミック材は、もはや本来の性能（酸素分離性能等）を発揮することができない。すなわち、このような組成の伝導体からなるセラミック材は耐久性に乏しい。

5

また、他の代表的な酸素イオン伝導体としては LnGaO_3 系（ Ln ＝ランタノイド）のペロブスカイト型構造を有する混合伝導体が挙げられる。例えば、 LnGaO_3 を基本とするペロブスカイト型構造において、 Ln の一部が Sr 等のアルカリ土類金属元素により置き換えられ、 Ga の一部が Fe により置き換えられた結晶構造の混合伝導体が提案されている。このような LnGaO_3 系混合伝導体は耐還元性（還元性雰囲気に曝された場合にも還元され難く、その結晶構造が保たれることをいう）が高いとされている。しかし、 LnGaO_3 系混合伝導体から形成されたセラミック材は、原料価格等の要因により比較的高価である。そこで、より安価に製造可能な酸素イオン伝導体から形成され、良好な耐久性（
15 耐還元性）を有するセラミック材が望まれている。

20

25

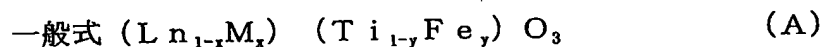
一方、このような酸素イオン伝導体から形成されたセラミック材は、炭化水素の部分酸化反応等の酸化用反応装置にも利用することができる。例えば、このセラミック材を膜状（薄い層状のものを包含する。）に形成し、その一方の表面を酸素を含むガスに接触させ、他方の表面を炭化水素（メタン等）を含むガスに接触させる。これにより、膜状セラミック材の一方の表面からこのセラミック材を透過して供給される酸素イオンによって、セラミック材の他方の表面に接触した炭化水素を酸化させることができる。この酸化反応の効率を高めるために、セラミック材の他方の表面に酸化反応を促進する触媒（ Ni 等）を付着させておくことができる。しかし、従来の酸素イオン伝導体（例えば LaSrCoO_3 系、 LnGaO_3 系等）から形成されたセラミック材を炭化水素の部分酸化反応に用いると、供給される炭化水素の一部がセラミック材の他方の表面において分解され、これにより析出したカーボンが触媒を被毒させることから触媒が劣化しやすかった。

発明の開示

本発明の目的は、酸素イオン伝導性と耐久性（例えばクラックの発生しにくさ）とのバランスに優れたセラミック材を提供することである。また、本発明の他の目的は、セラミック材を用いて炭化水素その他の炭素原子含有化合物を酸化させる場合において、炭素の析出が起こり難いセラミック材を提供することである。本発明の他の目的は、このようなセラミック材を用いた酸素イオン透過モジュールを提供することである。本発明のさらに他の目的は、かかるセラミック材を用いた酸素分離方法およびこの方法に用いるための酸素分離装置を提供することである。また、かかるセラミック材を用いて種々の酸化対象ガスを酸化する方法およびこの方法に用いるための酸化用反応装置（例えば、炭化水素部分酸化方法およびそのための炭化水素部分酸化用反応装置）を提供することである。

本発明者は、 L_nBO_3 （ L_n =ランタノイド）を基礎とするペロブスカイト型構造において、 L_n の一部が特定のアルカリ土類金属により置き換えられているとともに、BサイトがTiおよびFeにより占められている結晶構造を有するセラミックから形成されたセラミック材によれば、上述の問題を解決し得ることを見出して本発明を完成した。

本発明により提供される一つのセラミック材は、ペロブスカイト型の結晶構造を有し、



で表される組成をもつセラミックから形成されている。この一般式(A)において、 L_n はランタノイドから選択される少なくとも一種（好ましくはLa）である。MはSr, CaおよびBaからなる群から選択される少なくとも一種である。また、典型的には、 x は $0 < x < 1$ の範囲にあり、 y は $0.4 \leq y < 1$ の範囲にある。そして、 $x + y \geq 1$ である。このようなセラミック材は、酸素イオンを選択的に透過させる用途に好適である。

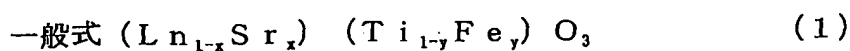
ここで、前記一般式 (A) において酸素原子数は 3 であるように表示されているが、実際には酸素原子の数は 3 以下 (典型的には 3 未満) である。ただし、この酸素原子数はペロブスカイト構造の一部を置換する原子 (ここでは M および Fe) の種類および置換割合その他の条件により変動するため、正確に表示することは困難である。そこで、本明細書中においてペロブスカイト型材料を示す一般式では酸素原子の数を便宜的に 3 として表示するが、ここで教示する発明の技術的範囲を限定することを意図したものではない。したがって、この酸素原子の数を例えば $3 - z$ と書く (例えば、上記一般式 (A) を $(L_{n_{1-x}}M_x)(Ti_{1-y}Fe_y)O_{3-z}$ と表示する) こともできる。ここで z は、典型的には 1 を超えない正の数 ($0 < z < 1$) である。

このようなセラミック材は、 L_nBO_3 で表されるペロブスカイト型結晶構造において、B サイトが Ti および Fe により占められた構造のセラミックから形成されている。この Ti と Fe との特定の組み合わせにより耐還元性 (還元性雰囲気

15 囲気に曝された際におけるクラックの発生しにくさ) が向上する。また、このセラミック材を炭化水素その他の炭素含有化合物の酸化に用いた場合等において、セラミック材表面での炭素析出が抑制される。したがって、このセラミック材の表面に酸化促進触媒 (Ni 系触媒等) が付着されている場合にもその触媒が劣化しにくい。

20 なお、かかる結晶構造において、B サイトが Ti および Fe という特定の組み合わせの元素により占められていることによってクラック発生防止および/または炭素析出抑制の効果が得られることは、本発明者によって初めて見出されたものである。

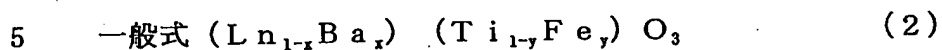
25 本発明のセラミック材の好ましい一態様では、そのセラミック材がペロブスカイト型の結晶構造を有し、



で表される組成をもつセラミック (焼結体) から形成されている。この一般式 (1) において、 L_n はランタノイドから選択される少なくとも一種 (好ましくは

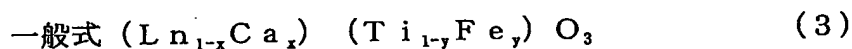
L a) である。また、典型的には x は $0.3 \leq x \leq 0.5$ の範囲にあり、 y は $0.85 \leq y < 1$ の範囲にある。

本発明のセラミック材の他の好ましい一態様では、そのセラミック材がペロブスカイト型の結晶構造を有し、



で表される組成をもつセラミックから形成されている。この一般式 (2) において、Ln はランタノイドから選択される少なくとも一種 (好ましくは La) である。また、典型的には x は $0.4 \leq x \leq 0.6$ の範囲にあり、 y は $0.85 \leq y < 1$ の範囲にある。

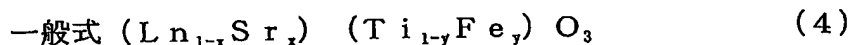
10 本発明のセラミック材の他の好ましい一態様では、そのセラミック材がペロブスカイト型の結晶構造を有し、



で表される組成をもつセラミックから形成されている。この一般式 (3) において、Ln はランタノイドから選択される少なくとも一種 (好ましくは La) である。また、典型的には x は $0.25 \leq x \leq 0.45$ の範囲にあり、 y は $0.85 \leq y < 1$ の範囲にある。

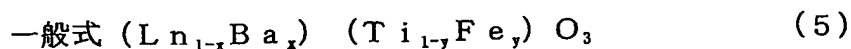
上記一般式 (1) ~ (3) のいずれかで表される組成をもつセラミックから形成されているセラミック材は、特に優れた酸素イオン伝導性を示し得る。

20 本発明のセラミック材の他の好ましい一態様では、そのセラミック材がペロブスカイト型の結晶構造を有し、



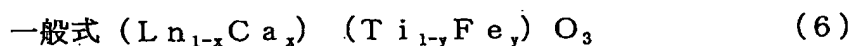
で表される組成をもつセラミックから形成されている。この一般式 (4) において、Ln はランタノイドから選択される少なくとも一種 (好ましくは La) である。また、典型的には x は $0.2 \leq x \leq 0.6$ の範囲にあり、 y は $0.5 \leq y < 1$ の範囲にある。また、 $x + y$ は $1 \leq x + y < 1.2$ の範囲にある。

本発明のセラミック材の他の好ましい一態様では、そのセラミック材がペロブスカイト型の結晶構造を有し、



で表される組成をもつセラミックから形成されている。この一般式 (5) において、 L_n はランタノイドから選択される少なくとも一種 (好ましくは La) である。また、典型的には x は $0.3 \leq x \leq 0.7$ の範囲にあり、 y は $0.5 \leq y < 1$ の範囲にある。また、 $x + y$ は $1 \leq x + y < 1.2$ の範囲にある。

- 5 本発明のセラミック材の他の好ましい一態様では、そのセラミック材がペロブスカイト型の結晶構造を有し、



- 10 で表される組成をもつセラミックから形成されている。この一般式 (6) において、 L_n はランタノイドから選択される少なくとも一種 (好ましくは La) である。また、典型的には x は $0.2 \leq x \leq 0.55$ の範囲にあり、 y は $0.5 \leq y < 1$ の範囲にある。また、 $x + y$ は $1 \leq x + y < 1.2$ の範囲にある。

上記一般式 (4) ~ (6) のいずれかで表される組成をもつセラミックから形成されているセラミック材は、特に優れた耐久性 (例えば、還元性雰囲気曝された際におけるクラックの発生しにくさ) を示し得る。

15

- 本発明により提供されるいずれかのセラミック材は、膜状 (厚みの薄い板状、管状、その他層状に形成されたものを包含する。以下同じ。) に形成することができる。その膜状セラミック材は、その膜の少なくとも一方の表面に、酸素イオンの透過を促進する触媒が付着した構成とすることができる。かかる酸素イオン
- 20 透過促進触媒としては、 $(La_xSr_{1-x})M'O_3$ (ただし、 $0.1 \leq x < 1$ であり、 M' は Co , Cu , Fe , Mn から選択される一種以上である。) を含むものが好ましく用いられる。このような構成のセラミック材は、後述する酸素分離装置や、種々の酸化対象ガスを酸化するための酸化用反応装置 (例えば炭化水素部分酸化用反応装置) 等の構成部品として好適である。

25

本発明によると、多孔質支持体 (多孔質支持層) の表面に膜状セラミック材が設けられた構成の積層型酸素イオン伝導部品 (積層型セラミック部品ともいう) が提供される。その膜状セラミック材は、ペロブスカイト型の結晶構造を有し、一般式 $(L_{n_{1-x}}M_x)(Ti_{1-y}Fe_y)O_3$ で表される組成をもつ。ここで、 L_n

はランタノイドから選択される少なくとも一種（典型的にはLa）である。MはSr, CaおよびBaからなる群から選択される少なくとも一種である。そして、典型的には $0 < x < 1$, $0.4 \leq y < 1$, $x + y \geq 1$ である。

本発明の積層型酸素イオン伝導部品の典型例では、上記膜状セラミック材が上記一般式（A）で表される組成をもつ。本発明の好ましい形態では、上記膜状セラミック材が上記一般式（1）～（3）のいずれかで表される組成をもつ。本発明の他の好ましい形態では、上記膜状セラミック材が上記一般式（4）～（6）のいずれかで表される組成をもつ。

このような積層型酸素イオン伝導部品を構成する多孔質支持体としては、積層型酸素イオン伝導部品の使用温度域（通常300℃以上、典型的には500℃以上）において安定な耐熱性を有する材質からなるものが好ましく用いられる。例えば、上述したいずれかのセラミック材と同様の組成を有するセラミック多孔体、あるいはマグネシア、ジルコニアを主体とするセラミック多孔体等を用いることができる。また、金属材料を主体とする金属質多孔体、高耐熱性樹脂材料（ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリベンゾイミダゾール等が例示される）等を主体とする有機質多孔体等を用いてもよい。

本発明の積層型酸素イオン伝導部品の好ましい一態様では、このような多孔質支持体の表面の一部に膜状セラミック材が形成されている。多孔質支持体の形状は特に限定されず、例えば板状、管状等の膜状（層状）の形状とすることができる。このような膜状の多孔質支持体においては、その膜の一方の表面または両方の表面に膜状セラミック材が形成されていることが好ましい。かかる構成によると、膜状セラミック材の一方の表面が多孔質支持体によって機械的に支持されていることからセラミック材の耐久性をさらに向上させることができる。その結果、積層型酸素イオン伝導部品の耐久性をさらに向上させることができる。

この積層型酸素イオン伝導部品は、前記セラミック材の表面および前記多孔質支持体の少なくとも一方に酸素イオンの透過を促進する触媒が付着した構成とすることができる。この酸素イオン透過促進触媒としては、 $(La_xSr_{1-x})M'$

O_3 (ただし、 $0.1 \leq x < 1$ であり、 M' は Co , Cu , Fe , Mn から選択される一種以上である。) を含むものが好ましく用いられる。

- 本発明のセラミック材が膜状に形成されている場合、この膜状セラミック材の好ましい厚さは $10 \mu m \sim 5 mm$ であり、より好ましくは $20 \mu m \sim 3 mm$ であり、
- 5 さらに好ましくは $50 \mu m \sim 2 mm$ である。また、本発明の積層型酸素イオン伝導部品において多孔質支持体の表面に形成された膜状セラミック材の好ましい厚さについても同様である。膜厚がこの範囲にあるセラミック材によると、酸素イオン透過性等の性能とセラミック材の耐久性とを高度なレベルでバランスさせることができる。

10

- 本発明により提供される酸素イオン透過モジュールは、
- ケーシングと、
- そのケーシングに収容されたセラミック材と、
- そのケーシング内にセラミック材に面して設けられており、酸素を含むガスが
- 15 外部から供給される酸素源供給室と、
- そのケーシング内にセラミック材に面して設けられており、かつ、そのセラミック材を介して酸素源供給室とは気密に区画されており、該酸素源供給室側からセラミック材を透過して供給される酸素イオンが介在する酸化反応を生じさせる酸化反応室とを備える。

- 20 このモジュールに用いられるセラミック材は、ペロブスカイト型の結晶構造を有し、一般式 $(Ln_{1-x}M_x)(Ti_{1-y}Fe_y)O_3$ で表される組成をもつ。ここで、 Ln はランタノイドから選択される少なくとも一種 (典型的には La) である。 M は Sr , Ca および Ba からなる群から選択される少なくとも一種である。また、典型的には $0 < x < 1$, $0.4 \leq y < 1$, $x + y \geq 1$ である。

- 25 本発明の酸素イオン透過モジュールの典型例では、上記セラミック材が上記一般式 (A) で表される組成をもつ。本発明の好ましい形態では、上記セラミック材が上記一般式 (1) ~ (3) のいずれかで表される組成をもつ。本発明の他の好ましい形態では、上記セラミック材が上記一般式 (4) ~ (6) のいずれかで表される組成をもつ。

本発明の酸素イオン透過モジュールの他の好ましい形態は、前記セラミック材が膜状に形成されており、その膜状セラミック材の少なくとも酸素源供給室側表面に酸素イオンの透過を促進する触媒が付着している膜型酸素イオン透過モジュールである。

また、本発明の酸素イオン透過モジュールの他の好ましい形態は、前記セラミック材が膜状に形成されており、その膜状セラミック材の少なくとも酸化反応室側表面に酸化反応を促進する触媒が付着している膜型酸素イオン透過モジュールである。

10 本発明の酸素イオン透過モジュールの他の好ましい形態は、前記セラミック材が膜状に形成されており、その膜状セラミック材の少なくとも酸素源供給室側表面に酸素イオン透過促進触媒が付着しているとともに、その膜状セラミック材の少なくとも酸化反応室側表面に酸化促進触媒が付着している膜型酸素イオン透過モジュールである。

15

本発明により提供される他の酸素イオン透過モジュールは、
ケーシングと、

そのケーシングに収容された積層型酸素イオン伝導部品と、

20 そのケーシング内に積層型酸素イオン伝導部品に面して設けられており、酸素を含むガスが外部から供給される酸素源供給室と、

そのケーシング内に積層型酸素イオン伝導部品に面して設けられており、かつ、その積層型酸素イオン伝導部品を介して酸素源供給室とは気密に区画されており、該酸素源供給室側からセラミック材を透過して供給される酸素イオンが介在する酸化反応を生じさせる酸化反応室とを備える。このモジュールを構成する積層型酸素イオン伝導部品としては、上述した本発明のいずれかの積層型酸素イオン伝導部品を用いることができる。

25

かかる酸素イオン透過モジュールは、前記セラミック材の酸素源供給室側表面および／または前記セラミック材よりも酸素源供給室側に位置する前記多孔質支持体に、酸素イオンの透過を促進する触媒が付着した構成とすることができる。

また、前記セラミック材の酸化反応室側表面および／または前記セラミック材よりも酸化反応室側に位置する前記多孔質支持体に、酸化反応を促進する触媒が付着した構成とすることができる。酸素イオン透過促進触媒と酸化促進触媒の双方を有する酸素イオン透過モジュールであってもよい。

5

本発明のいずれかの酸素イオン透過モジュールに用いられる酸素イオン透過促進触媒の種類は特に限定されない。例えば、 $(La_xSr_{1-x})M'O_3$ （ただし、 $0.1 \leq x < 1$ であり、 M' はCo, Cu, Fe, Mnから選択される一種以上である。）を含む酸素イオン透過促進触媒が好ましく用いられる。 M' がCoである酸素イオン透過促進触媒が特に好ましい。また、特に限定するものではないが、本発明のいずれかの酸素イオン透過モジュールに用いられる酸化促進触媒としてはNi系触媒を含むものが好ましい。

10

本発明によると、このような酸素イオン透過モジュールを備えた酸素分離装置および種々の酸化対象ガスを酸化させるための酸化用反応装置（典型的には炭化水素部分酸化用反応装置）その他、酸化反応を伴う種々の化学反応に用いられる化学反応装置が提供される。

15

すなわち、本発明により提供される酸素分離装置は、上述したいずれかの酸素イオン透過モジュールと、

20

そのモジュールの酸素源供給室に酸素を含むガスを流通させて前記セラミック材の酸素源供給室側表面と接触させる酸素源供給手段と、

そのモジュールの酸化反応室に酸素源供給室側よりも酸素分圧の低いガスを流通させてセラミック材の酸化反応室側表面と接触させる酸化反応室ガス流通手段とそのモジュールを備える。

25

このような酸素分離装置に備えられるセラミック材は、酸素イオン伝導性ととともに電子伝導性を示し得る。したがって、かかる酸素分離装置は、前記セラミック材の酸素源供給室側表面と酸化反応室側表面とを短絡させる外部電極を用いない構成で使用することができる。また、外部電極を用いた構成としてもよい。

このような酸素分離装置は、本発明の酸素透過モジュールの酸素源供給室に酸

素を含むガスを流通させて前記セラミック材の酸素源供給室側表面と接触させる工程と、

そのモジュールの酸化反応室に酸素源供給室側よりも酸素分圧の低いガスを流通させてセラミック材の酸化反応室側表面と接触させる工程と、

5 を包含する酸素分離方法を実施するための装置として好適である。

また、本発明により提供される酸化用反応装置（例えば炭化水素部分酸化用反応装置）は、上述したいずれかの酸素イオン透過モジュールと、

そのモジュールの酸素源供給室に酸素を含むガスを供給して前記セラミック材
10 の酸素源供給室側表面と接触させる酸素源供給手段と、

そのモジュールの酸化反応室に酸化対象ガスを含有しかつ酸素源供給室側よりも酸素分圧の低いガスを供給してセラミック材の酸化反応室側表面と接触させる酸化対象ガス供給手段とを備える。

このような酸化用反応装置に備えられるセラミック材は、酸素イオン伝導性と
15 ともに電子伝導性を示し得る。したがって、かかる反応装置は、前記セラミック材の酸素源供給室側表面と酸化反応室側表面とを短絡させる外部電極を用いない構成で使用することができる。また、外部電極を用いた構成としてもよい。

このような酸化用反応装置は、前記酸化対象ガスとして炭化水素が供給される炭化水素部分酸化用反応装置として好ましく用いられる。かかる炭化水素部分酸化
20 用反応装置は、前記酸素源供給手段によって供給される酸素供給流量が、前記酸化反応室ガス流通手段によって供給される炭化水素流量の2倍以上となる条件で使用することが好ましい。これにより、炭化水素の酸化効率を向上させることができる。

このような酸化用反応装置は、本発明の酸素透過モジュールの酸素源供給室に
25 酸素を含むガスを供給して前記セラミック材の酸素源供給室側表面と接触させる工程と、

そのモジュールの酸化反応室に酸化対象ガス（例えば炭化水素）を含有しかつ酸素源供給室側よりも酸素分圧の低いガスを供給してセラミック材の酸化反応室側表面と接触させる工程とを包含する酸化方法（例えば炭化水素部分酸化方法）

を実施するための装置として好適である。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の酸素イオン透過モジュールの一構成例を示す模式的断面図である。

図 2 は、本発明の酸素分離装置の概略構成を示す模式図である。

図 3 は、本発明の酸素イオン透過モジュールの他の構成例における要部を示す模式的断面図である。

図 4 は、本発明の酸素イオン透過モジュールの他の構成例における要部を示す模式的断面図である。

図 5 は、本発明の酸素イオン透過モジュールの他の構成例における要部を示す模式的断面図である。

図 6 は、本発明の酸素イオン透過モジュールの他の構成例における要部を示す模式的断面図である。

図 7 は、本発明の酸素イオン透過モジュールの他の構成例における要部を示す模式的断面図である。

図 8 は、本発明の酸素イオン透過モジュールの他の構成例における要部を示す模式的断面図である。

図 9 は、酸素イオン透過促進触媒が付着されたセラミック材により酸素分離が行われる様子を示す模式的説明図である。

図 10 は、酸素イオン透過促進触媒および酸化促進触媒が付着されたセラミック材によりメタンの部分酸化反応が行われる様子を示す模式的説明図である。

図 11 は、酸化ジルコニウムからなるセラミック材により酸素分離が行われる様子を示す模式的説明図である。

図 12 は、電子-酸素イオン混合伝導体からなるセラミック材により酸素分離が行われる様子を示す模式的説明図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の好適な実施の形態について説明する。

まず本発明のセラミック材につき説明する。

本発明のセラミック材は、一般式 $(\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y)\text{O}_3$ で表される組成をもつセラミックから形成されている。ここで、 Ln はランタノイド（典型的には La , Ce , Pr , Nd , Sm ）から選択される少なくとも一種であり、
5 好ましくは La である。また、 M はアルカリ土類金属元素のうち Sr , Ca および Ba からなる群から選択される少なくとも一種である。

前記一般式における「 x 」は、このペロブスカイト型構造において Ln が M によって置き換えられた割合を示す値である。この x の値は、例えば、 $0 < x < 1$ の範囲（好ましくは $0.05 \leq x \leq 0.95$ ）とすることができる。酸素イオン
10 伝導性を高めるという観点からは x の値が大きいほうが好ましい。一方、 x の値が大きすぎるとセラミック材にクラックが発生しやすくなることがある。

本発明にとり好適な x の値の範囲は M の種類によっても異なる。すなわち、 M が Sr である場合の好ましい範囲は $0.2 \leq x \leq 0.6$ であり、より好ましい範囲は $0.3 \leq x \leq 0.5$ である。 M が Ba である場合の好ましい範囲は $0.3 \leq$
15 $x \leq 0.7$ であり、より好ましい範囲は $0.4 \leq x \leq 0.6$ である。 M が Ca である場合の好ましい範囲は $0.2 \leq x \leq 0.55$ であり、より好ましい範囲は $0.25 \leq x \leq 0.45$ である。

また、前記一般式における「 y 」は、このペロブスカイト型構造において Ti が Fe によって置き換えられた割合を示す値である。この y の値は、例えば、 0
20 $.4 \leq y < 1$ の範囲とすることができる。 y の値の好ましい範囲は $0.5 \leq y < 1$ であり、より好ましい範囲は $0.85 \leq y < 1$ である。 y の値が小さすぎると（ Ti の割合が多すぎると）、酸素イオン伝導性が低下傾向となる場合がある。 y の値が上記範囲にあるセラミック材によると、実用的な酸素イオン伝導性を維持しつつ、クラック発生防止および／または炭素析出抑制を実現することができる。
25 なる。なお、本発明のセラミック材では、これら x と y が $x + y \geq 1$ を満たす関係にあることが好ましい。 x と y が $1 \leq x + y < 1.6$ の関係を満たすことがより好ましく、 $1 \leq x + y < 1.2$ の関係を満たすことがさらに好ましい。 x と y が $1 \leq x + y < 1.15$ の関係を満たすことが特に好ましい。

本発明のセラミック材は、少なくとも酸素イオン伝導性を示すセラミックから形成される。典型的には、酸素イオン伝導性および電子伝導性を示すセラミックから形成される。このセラミック材が主として酸素イオン伝導性を示すセラミックから形成されている場合には、特に酸素イオン伝導性に優れたセラミック材となり得る。

また、このセラミック材が酸素イオン伝導性に加えて電子伝導性を示すセラミック（混合伝導体）から膜状等の形状に形成されている場合には、この膜状セラミック材の両面を短絡させるための電極および外部回路を用いることなく、当該セラミック材の一方の面から他方の面へと連続して酸素イオンを透過させることができる。このようにして用いられるセラミック材は、 800°C における導電率 σ が $\log \sigma = -1.2 \text{ S/cm}^2$ 以上（より好ましくは $\log \sigma = -0.4 \text{ S/cm}^2$ 以上）となる電子伝導性を有することが好ましい。かかる電子伝導性は、例えば前記一般式において $0 < x \leq 0.65$ 、 $0.85 < y < 1$ であるセラミック材において実現され得る。また、 y が $0.5 \leq y < 1$ （より好ましくは $0.85 \leq y < 1$ ）であり、 x がMの種類（Sr、BaまたはCa）に応じた上述の好ましい範囲にある場合には、このような電子伝導性を特に実現しやすい。

このセラミック材の形状は特に限定されない。本発明の好ましい態様では、セラミック材が膜状に形成されている。ここで「膜状」とは、平面状、曲面状、管状（両端が開口した開管状のもの、一端が開口しており一端が閉じている閉管状のもの等を含む）、ハニカム状等を含む概念である。この膜の両側で酸素分圧を異ならせることにより、膜の一方の面から他方の面へと酸素イオンを効率よく透過させることができる。この膜は緻密であって（例えば、理論密度に対する相対密度が95%以上）、実質的にガス不透性であることが好ましい。セラミック材の厚さは、例えば $0.5 \mu\text{m} \sim 10 \text{ mm}$ とすることができ、好ましくは $1 \mu\text{m} \sim 5 \text{ mm}$ 、より好ましくは $2 \mu\text{m} \sim 3 \text{ mm}$ 、さらに好ましくは $5 \mu\text{m} \sim 2 \text{ mm}$ である。上記一般式（4）～（6）のいずれかで示される組成のセラミック材は、厚さ1 mm以下（典型的には $5 \mu\text{m} \sim 1 \text{ mm}$ ）の膜状セラミック材として好適であり、厚さ0.5 mm以下（典型的には $50 \mu\text{m} \sim 0.5 \text{ mm}$ ）の膜状セラミック材として特に好

適である。

本発明のセラミック材は、例えば以下のようにして製造することができる。

すなわち、製造しようとするセラミックを構成する金属原子を含む化合物の粉末（原料粉末）を所定の割合で混合する。この混合物を成形し、酸化性雰囲気（例えば大気中）または不活性ガス雰囲気で焼成してセラミックを得る。

ここで、前記原料粉末としては、セラミックを構成する金属原子を含む酸化物あるいは加熱により酸化物となり得る化合物（当該金属原子の炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、ハロゲン化物、水酸化物、オキシハロゲン化物等）の一種以上を含有するものを用いることができる。この原料粉末は、セラミックを構成する金属原子のうち二種以上の金属原子を含む化合物（複合金属酸化物、複合金属炭酸塩等）を含有してもよい。

適切な焼成温度は、セラミックの組成等によっても異なるが、典型的には1200～1800℃（好ましくは1400～1700℃）である。また、この焼成工程は、一回以上の仮焼工程と、その後に行われる本焼成工程とを包含することができる。この場合、本焼成工程は上述した焼成温度で行い、仮焼工程は本焼成工程よりも低い焼成温度（例えば800～1500℃）で行うことが好ましい。

原料粉末の成形や、仮焼物を粉砕して得られた仮焼粉の成形には、一軸圧縮成形、静水圧プレス、押出し成形等の、従来公知の成形法を採用することができる。この成形のために従来公知のバインダ等を使用することができる。

なお、本発明のセラミック材は、その性能（酸素伝導性、電子伝導性、クラック発生防止性、炭素析出抑制性等）を顕著に損なわない範囲で、前記一般式で表されるセラミック以外の成分を含有することができる。

この酸素イオンの透過を補助するために、膜状セラミック材の表面に「酸素イオンの透過を促進する触媒」を付着させることができる。かかる酸素イオン透過促進触媒としては、Pt, Pd, Ru, Au, Ag, Bi, Ba, V, Mo, Ce, Pr, Co, RhおよびMnからなる群から選択される少なくとも一種の金属および／または金属酸化物（スピネル型複合酸化物、ペロブスカイト型複合酸

- 化物等)を含有する化合物等を用いることができる。また、 LaSrCoO_3 系、 LaGaO_3 系、 LaCoO_3 系、 LaFeO_3 系、 SeFeO_3 系等、安定化ジルコニア等の従来公知の酸素イオン伝導体の一種または二種以上を用いることができる。これらのうち好ましく用いられる酸素イオン透過促進触媒は、 CaTiO_3 または $(\text{La}_x\text{Sr}_{1-x})\text{M}'\text{O}_3$ (ただし、 $0 \leq x \leq 1$ であり、 M' は Co 、 Cu 、 Fe 、 Mn から選択される一種以上である。)で表されるペロブスカイト型複合酸化物を含むものであって、特に好ましい触媒は $(\text{La}_x\text{Sr}_{1-x})\text{CoO}_3$ (ただし、 $0.1 \leq x < 1$ である。)を含むものである。
- 10 なお、この $(\text{La}_x\text{Sr}_{1-x})\text{CoO}_3$ のような酸素イオン透過促進触媒は、この触媒(セラミック)自体が酸素イオン伝導性を有する。しかし、このセラミック($(\text{La}_x\text{Sr}_{1-x})\text{CoO}_3$ 等)自体を膜状に成形してなるセラミック材は、還元性雰囲気(還元性)に曝された場合等においてクラックを発生しやすい。本発明のセラミック材は、 $(\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y)\text{O}_3$ で示されるセラミックから形成された膜に、 $(\text{La}_x\text{Sr}_{1-x})\text{CoO}_3$ 等の組成を有する酸素イオン透過促進触媒を付着
- 15 させた構成とすることができる。これにより、 $(\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y)\text{O}_3$ で示されるセラミックのクラック発生防止性と、 $(\text{La}_x\text{Sr}_{1-x})\text{CoO}_3$ 等の組成を有するセラミックの酸素イオン伝導性との相乗効果によって、酸素イオン伝導性およびクラック発生防止性の双方を高度なレベルで実現したセラミック材と
- 20 することができる。

かかる酸素イオン透過促進触媒は、膜状セラミック材の一方の表面のみに付着されていてもよく、両方の表面に付着されていてもよい。触媒がセラミック材の一方のまたは両方の表面全体を覆うように付着(コート)されているものが好ましいが、一部領域のみに(例えば点状、ストライプ状、格子状等に)付着されて

25 いてもよい。

セラミック材の表面に触媒を「付着」させる方法は特に限定されない。例えば、触媒粉末を含むスラリーを調整し、このスラリーをセラミック材の表面に塗布して乾燥させることにより目的の触媒を付着(コート)させることができる。そ

の後、付着された触媒粉末をさらに焼成してもよい。

また、このような膜状セラミック材の表面には「酸化反応を促進する触媒」を付着させることができる。かかる酸化促進触媒としては、Ni, Rh, Ag, Au, Bi, Mn, V, Pt, Pd, Ru, Cu, Zn, Co, Cr, Fe, In-Pr混合物およびIn-Sn混合物からなる群から選択される少なくとも一種の金属および／または金属酸化物を含有する化合物等の、従来公知の酸化触媒および／または脱水素触媒等を用いることができる。これらのうち、Ni系触媒（すなわちNiを主体に構成された触媒）またはRh系触媒（すなわちRhを主体に構成された触媒）が好ましく用いられる。

かかる酸化促進触媒は、上述の酸素イオン透過促進触媒と同様の方法等を用いて、膜状セラミック材の一方または両方の表面に、その表面全体または一部領域に付着させることができる。なお、膜状セラミック材の一方または両方の表面に、酸素イオン透過促進触媒と酸化促進触媒との双方が付着されていてもよい。

15 なお、これらの酸素イオン透過促進触媒および／または酸化促進触媒は、セラミック材の表面近傍に配置されていればよく、必ずしもセラミック材の表面に直接付着していなくてもよい。例えば、本発明に係る積層型酸素イオン伝導部品の多孔質支持体に上記触媒を担持させてもよい（膜状セラミック材が形成された側とは反対側の表面に触媒層を形成する等）。あるいは、これらの触媒を担持させたセラミックペレットを酸素源供給室または酸化反応室に充填する等の方法によっても、その触媒効果を利用することができる。

次に、本発明の酸素イオン透過モジュールにつき説明する。

本発明の酸素イオン透過モジュールは、ケーシングにセラミック材を収容してなる。このケーシング内には、セラミック材を介して互いに気密に区画された酸素源供給室および酸化反応室が形成されている。酸素源供給室および酸化反応室はそれぞれセラミック材の一方の面および他方の面に面しており、このセラミック材を介して互いに気密に区画されている。このセラミック材は膜状に形成されていることが好ましい。その膜状セラミック材の少なくとも酸素源供給室側表面

- に上述の酸素イオン透過促進触媒が付着された構成のモジュールとすることができ、一つのモジュールに収容されているセラミック材の数は一つでもよく二つ以上でもよい。また、一つのモジュールに設けられている酸素源供給室および酸化反応室の数は一つでも二つ以上でもよい。一つのモジュールに設けられている
- 5 酸素源供給室の数と酸化反応室の数は同じでもよく異なってもよい。

- なお、ペロブスカイト型の結晶構造を有するとともに上記(1)～(6)に示す一般式で表される組成をもつセラミックは、それ自体が酸素イオン透過促進触媒としての性質を有し得る。このため、かかるセラミックを主体に構成された本
- 10 発明の膜状セラミック材、積層型酸素イオン伝導部品および酸素イオン透過モジュールは、上述のような酸素イオン透過促進触媒を用いない場合にも実用上十分な酸素イオン伝導性を示し得る。したがって、例えば酸素分離装置、酸化用反応装置等の構成部品として好適に使用され得る。

- 15 後述する酸素分離装置に用いられる酸素イオン透過モジュールとしては、少なくとも酸素源供給室側表面（好ましくは酸素源供給室側表面および酸化反応室側表面の両面）に酸素イオン透過促進触媒（例えば $(La_xSr_{1-x})CoO_3$ 、ただし、 $0.1 \leq x < 1$ である。）が付着されている膜状セラミック材を備えるものが好ましい。図9は、両面に酸素イオン透過促進触媒61が付着されたセラミッ
- 20 ク材60により酸素が分離される様子を模式的に示す説明図である。セラミック材60の一方の表面（酸素源供給室側表面）60aにおいて酸素分子が電子を收容して酸素イオンとなり、この酸素イオンがセラミック材60中を拡散して他方の表面（酸化反応室側表面）60bに到達し、ここで酸素イオンが電子を放出して酸素分子となる。このとき、酸素分子から酸素イオンを生成させる反応および
- 25 /または酸素イオンから酸素分子を生成させる反応が、酸素イオン透過促進触媒61によって促進される。

また、後述する炭化水素部分酸化用反応装置に用いられる酸素イオン透過モジュールとしては、酸素源供給室側表面に酸素イオン透過促進触媒が付着され、酸

化反応室側表面に酸化促進触媒（例えばNi系触媒）が付着されている膜状セラミック材を備えるものが好ましい。図10は、このようなセラミック材65によりメタンが部分酸化される様子を模式的に示す説明図である。このセラミック材65の一方の表面（酸素源供給室側表面）65aには酸素イオン透過促進触媒61が付着されており、他方の表面（酸化反応室側表面）65bには酸化促進触媒62が付着されている。一方の表面65aにおいて酸素分子が電子を受容して酸素イオンとなり、この酸素イオンがセラミック材60中を拡散して他方の表面65bに到達し、ここでメタンと接触してこれを酸化させ、CO、CO₂、H₂等の反応物を生じる。このとき、酸素分子から酸素イオンを生成させる反応および／またはメタンが酸素イオンにより部分酸化される反応が、酸素イオン透過促進触媒61および酸化促進触媒62によって促進される。

次に、本発明の酸素分離装置につき説明する。

本発明の酸素分離装置は、上述した酸素透過モジュールの酸素源供給室に酸素を含むガスを流通させて前記セラミック材の酸素源供給室側表面と接触させる酸素源供給手段を備える。この手段により供給されるガス（酸素含有ガス）は、典型的には10～100 vol%の酸素を含有する。好ましく使用される酸素含有ガスは空気である。また、このような酸素分離装置の使用時における酸素源供給室内の雰囲気（酸素含有ガスの圧力）は、常圧（大気圧）でもよく、加圧または減圧であってもよい。典型的には常圧または加圧であり、好ましくは常圧である。

また、この酸素分離装置は、酸素透過モジュールの酸化反応室に「酸素源供給室側よりも酸素分圧の低いガス（酸化反応室ガス）」を流通させてセラミック材の酸化反応室側表面と接触させる酸化反応室ガス流通手段を備える。この酸化反応室ガスとしては、酸素源供給室側よりも酸素含有割合の低い（例えば0.01 vol%以下であり、酸素を実質的に含有しなくてもよい）ガス、あるいは酸素源供給室側よりも圧力の低いガスが好ましく用いられる。使用時における酸化反応室内の雰囲気（酸化反応室に流通されるガスの圧力）は、常圧、加圧および減圧のいずれでもよい。典型的には常圧または減圧であり、好ましくは常圧である。

- この酸素分離装置による酸素透過効率を高めるという観点からは、酸素源供給室と酸化反応室との酸素分圧差が大きい状態で使用する（運転する）ことが好ましい。例えば、酸素源供給室側の酸素分圧を1としたとき、酸化反応室側の酸素分圧が 10^{-2} 以下であることが好ましく、 10^{-3} 以下であることがより好ましい。
- 5 。また、セラミック材にかかる負荷（応力）を軽減するという観点からは、酸素源供給室と酸化反応室との圧力差が少ないことが好ましい。例えば、圧力比が2以下であることが好ましく、好ましくは1.2以下である。酸素源供給室の圧力と酸化反応室の圧力とがほぼ等しいことがさらに好ましい。
- 10 本発明の酸素分離装置によると、この酸化反応室において、セラミック材を酸素源供給室側から酸化反応室側へと透過した酸素イオンから酸素分子が生成される。この酸素分子は、酸化反応室ガス流通手段によって、酸化反応室ガスとともに酸化反応室から取り出される。このことによって、酸素源供給室側に供給された酸素含有ガスから酸素を分離することができる。なお、この酸素分離装置に備
- 15 えられる酸素透過モジュールの数は一つでもよく二つ以上でもよい。

- この酸素分離装置は、典型的には次のような条件で用いられる。すなわち、酸素分離を行う際のセラミック材の好ましい温度は 300°C 以上（典型的には $300\sim1500^{\circ}\text{C}$ ）、好ましくは 500°C 以上（典型的には $500\sim1500^{\circ}\text{C}$ ）
- 20 、より好ましくは 800°C 以上（典型的には $800\sim1200^{\circ}\text{C}$ ）である。酸素源供給手段（例えば、エアポンプやエアコンプレッサ等の供給源とそれに連結されたバルブ）によって酸素源供給室に供給される酸素含有ガスの流量は、例えば $10\sim5000\text{ml/min}$ とすることができる。酸素源供給室に供給される酸素含有ガスのうち酸素の流量（酸素供給流量）を $50\sim2500\text{ml/min}$ の範囲とすることが好ましい。また、酸化反応室ガス流通手段によって酸化反応室に供給されるガスの流量は、例えば $1\sim500\text{ml/min}$ とすることができる。
- 25

本発明の酸素分離装置によると、例えば、 900°C においてセラミック材の単位面積（ cm^2 ）当たり $15\mu\text{mol/min}$ 以上（より好ましくは $20\mu\text{mol/min}$ 以上）の酸素（酸素分子換算）を分離することができる。

次に、本発明の酸化用反応装置につき説明する。

本発明の反応装置は、上述した酸素分離装置と同様の酸素源供給手段を備える。そして、この反応装置は、酸素透過モジュールの酸化反応室に「酸化対象ガス
5 (例えば炭化水素) を含有しかつ酸素源供給室側よりも酸素分圧の低いガス (酸化反応室ガス)」を供給してセラミック材の酸化反応室側表面と接触させる酸化対象ガス供給手段を備える。

本発明によって提供される反応装置によると、メタンまたは天然ガス等から合成ガス (H_2 およびCOを2:1の体積比で含有するガス) を生じさせる反応、
10 飽和または不飽和の低分子量炭化水素 (例えばエタン、プロパン、エチルベンゼン等) から不飽和炭化水素 (オレフィン等) を生じさせる反応等の「炭化水素部分酸化反応」を行うことができる。また、この酸化用反応装置は、酸素イオンが介在する他の酸化反応のための反応装置等としても利用することができる。そのような酸化反応としては、炭化水素以外の還元性ガスの酸化 (水素ガスの酸化による H_2O の生成等)、芳香族化合物の置換等が例示される。
15

これらの酸化反応の種類に応じて、酸化反応室に供給するガスの組成および流量、セラミック材を構成するセラミックの組成、酸化促進触媒の有無およびその種類、反応温度等が適宜設定される。なお、酸化反応室に供給するガス (炭化水素等の酸化対象ガスを含有する) の好ましい酸素分圧や、酸素源供給室と酸化反
20 応室との好ましい圧力差等は、上述した酸素分離装置の場合と同様である。なお、この反応装置に備えられる酸素透過モジュールの数は一つでもよく二つ以上でもよい。

このような酸化用反応装置 (例えば炭化水素部分酸化用反応装置) は、典型的
25 には次のような条件で用いられる。すなわち、酸化反応を行う際におけるセラミック材の好ましい温度は、通常は $300^{\circ}C$ 以上 (典型的には $300 \sim 1500^{\circ}C$)、好ましくは $500^{\circ}C$ 以上 (典型的には $500 \sim 1500^{\circ}C$)、より好ましくは $800^{\circ}C$ 以上 (典型的には $800 \sim 1200^{\circ}C$) である。酸素源供給手段によって酸素源供給室に供給される酸素含有ガスの流量は、例えば $10 \sim 5000$

ml/min (好ましくは50～2500ml/min) とすることができる。酸素源供給室に供給される酸素含有ガスのうち酸素の流量(酸素供給流量)を10～1500ml/min (好ましくは50～1000ml/min) の範囲とすることが好ましい。

また、酸化対象ガス供給手段(例えば、炭化水素などの酸化対象ガスのボンベとそれに連結されたバルブ)によって酸化反応室に供給されるガス(炭化水素等の酸化対象ガスを含有する)の流量は、例えば1～500ml/min (好ましくは1～250ml/min、より好ましくは5～60ml/min) とすることができる。酸化反応室に供給されるガスのうち酸化対象ガスの流量を1～500ml/min (好ましくは1～250ml/min、より好ましくは1～50ml/min) の範囲とすることが好ましい。

そして、この反応装置が炭化水素部分酸化用反応装置である場合、前記酸化対象ガス供給手段によって供給されるガスのうち炭化水素の流量(炭化水素流量)に対して、前記酸素供給流量を2倍以上とすることが好ましく、5倍以上とすることがより好ましく、10倍以上とすることがさらに好ましい。これにより、供給される炭化水素をその部分酸化物へと効率よく変換することができる。

本発明の反応装置(例えば炭化水素部分酸化用反応装置)によると、例えば、1000℃においてセラミック材の単位面積(cm^2)当たり25 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 以上の酸素(酸素分子換算)を、酸素源供給室側から酸化反応室側へと透過させて、酸化対象ガス(例えば炭化水素)を酸化(例えば部分酸化)させる反応に用いることができる。より好ましい態様では、単位面積当たり50 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 以上(さらに好ましい態様では80 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 以上)の酸素を酸素源供給室側から酸化反応室側へと透過させて、酸化対象ガスを酸化させる反応に用いることができる。

以下、本発明によって提供される酸素イオン透過モジュールの形態およびかかるモジュールを備えた装置を例示する。

図1は、平板状に形成されたセラミック材を用いた酸素イオン透過モジュールの例である。この酸素イオン透過モジュール1は、平板状セラミック材10と、このセラミック材10を収容するケーシング40とを備える。ケーシング40は

ムライト等の緻密なセラミックにより形成されている。このケーシング40は、セラミック材10の一方の表面側に位置する酸素源供給室側ケーシング22と、セラミック材10の他方の表面側に位置する酸化反応室側ケーシング32とを備える。酸素源供給室側ケーシング22は、一端がセラミック材10の一方の表面
5 10aに気密に接合された有底筒状の外管24と、一端が外管24の底面を貫通して外管24の内部に気密に挿入された筒状の内管26とを備える。外管24の側壁には貫通孔25が形成されている。酸化反応室側ケーシング32も同様に、一端がセラミック材10の他方の表面10bに気密に接合された有底筒状の外管34と、一端が外管34の底面を貫通して外管34気密に挿入された筒状の内管
10 36とを備える。内管34の側壁には貫通孔35が形成されている。

この酸素源供給室側ケーシング22およびセラミック材10によって酸素源供給室20が区画形成されている。また、酸化反応室側ケーシング32およびセラミック材10によって酸化反応室30が区画形成されている。

15 図2は、図1に示す酸素イオン透過モジュール1を用いて構成された酸素分離装置を示す模式図である。この酸素分離装置50において、酸素イオン透過モジュール1の酸素源供給室20には、この酸素源供給室20に空気を流通させてセラミック材10の一方の表面10aに接触させるための酸素源供給手段52が接続されている。この酸素源供給手段52は、図1に示すように、酸素含有ガス（
20 ここでは空気）を内管26の他端26bから酸素源供給室20に供給し、外管24の貫通孔25から排出するように構築されている。一方、図2に示すように、酸素イオン透過モジュール1の酸化反応室30には、この酸化反応室30に窒素ガスを流通させてセラミック材10の他方の表面10bに接触させるための酸化反応室ガス流通手段54が接続されている。この酸化反応室ガス流通手段54は
25 、図1に示すように、酸化反応室ガス（ここでは窒素）を外管34の貫通孔35から酸化反応室30に供給し、内管36の他端36bから排出するように構築されている。また、図2に示す酸素分離装置50は、セラミック材10を所望の温度に加熱するための加熱手段（ヒータ等）56を備える。

この加熱手段56によりセラミック材10を所定の使用温度（例えば500℃

以上)に維持しつつ、酸素源供給手段52および酸化反応室ガス流通手段54により空気および窒素を酸素イオン透過モジュール1に流通させる。これにより、酸素源供給室20に供給された空気に含まれていた酸素が酸素イオンとなってセラミック材10を透過し、この酸素イオンが酸化反応室30において酸素分子となつて外部へ取り出される。このようにして酸素の分離が行われる。

なお、図1に示す酸素イオン透過モジュール1では平板状に形成された一枚のセラミック材10を用いているが、図3に示すように、複数の平板状セラミック材10を積層配置し、隣接するセラミック材10の間にそれぞれ形成された流路に、空気(酸素含有ガス)および窒素(酸化反応室ガス)が交互に流通されるように酸素イオン透過モジュールを構成してもよい。

また、図1に示す酸素イオン透過モジュール1は、図4のように、セラミック材10の他方の表面10b側に、このセラミック材10を機械的に支持する多孔質支持体11が設けられた積層型酸素イオン伝導部品19を備える構成としてもよい。なお、図4ではセラミック材10の他方の表面10b側に多孔質支持体11を設けているが、この多孔質支持体11を一方の表面10a側に設けてもよく、セラミック材10の両側に設けてもよい。また、図4に示すようにセラミック材10の全面を支持するように設けてもよく、その一部面積を支持するように設けてもよい。

20

図5は、管状に成形されたセラミック材12を用いた酸素イオン透過モジュールの例である。この酸素イオン透過モジュール2は、管状セラミック材12と、このセラミック材12を収容するケーシング42とを備える。ケーシング42はムライト等の緻密なセラミックにより形成されている。このケーシング42は中空な円柱状であって、その両端面を管状(開管状)のセラミック材12が軸方向に貫通している。ケーシング42の側面には二つの貫通孔43、44が形成されている。この酸素イオン透過モジュール2では、管状セラミック材12の内部にこのセラミック材12自体によって酸素源供給室20が区画形成されている。また、ケーシング42およびセラミック材12によって筒状の酸化反応室30が区

画形成されている。

この酸素イオン透過モジュール2は、図2に示す酸素分離装置50において、図1に示す酸素イオン透過モジュール1に代えて使用することができる。

- 5 なお、図5に示す酸素イオン透過モジュール2では管状（開管状）に形成された一本のセラミック材12を用いているが、図6に示すように、ケーシング42の軸方向に複数本の管状セラミック材12が貫通した構造の酸素イオン透過モジュールとしてもよい。この酸素イオン透過モジュールでは、各セラミック材12の内部が酸素源供給室20として、ケーシング42とセラミック材12との間が
10 酸化反応室30として用いられる。

- また、図5および図6に示す酸素イオン透過モジュール2では、両端が開口したセラミック材12がケーシング42を貫通しているが、図7に示すように、ケーシング42内でその一端（先端）が閉じているセラミック材（閉管状セラミック材）12を備える構成とすることもできる。一つのケーシング42に備えられる閉管状セラミック材12の本数は一本でもよく二本以上でもよい。図7には、
15 一本のセラミック材12を備える構成を例示している。かかる構成によると、開管状のセラミック材12がケーシング42を貫通する構成に比べて、閉管状のセラミック材12とケーシング42とのシール箇所を少なくすることができる。このためケーシング42のシール性が良好は酸素イオン透過モジュール2とすることができる。閉管状セラミック材12の内部に、図7に示すように、両端が開口した内管13を配置してもよい。この内管13先端は閉管状セラミック材12の先端付近まで延びている。また、閉管状セラミック材12の内周と内管13の外周との間には筒状の隙間が形成されている。内管13の内部に空気を供給し、内管13の先端から上記隙間を流通させると、供給された空気に含まれていた酸素
20 の少なくとも一部が酸素イオンとなって閉管状セラミック材12を透過する。この酸素イオンが酸化反応室30において酸素分子となって外部へ取り出される。

また、図8に示すように、ハニカム状に形成されたセラミック材14を用いて酸素透過モジュールを構成することもできる。このハニカム状セラミック材14

は円柱状の外形を有する。その内部には、隔壁14aによって互いに区画された複数の流路15が、セラミック材14を軸方向に貫通して形成されている。これらの流路は、酸素含有ガスを流通させるための流路15a（酸素源供給室）と、酸化反応室ガスを流通させるための流路15b（酸化反応室）とに大別される。

- 5 流路15aと15bとは交互に配置されている。このようなセラミック材14を備える酸素透過モジュールは、これらの流路15a, 15bに酸素含有ガスおよび酸化反応室ガスがそれぞれ流通されるようにして、図2に示す酸素分離装置50等の構成要素として用いることができる。

- 10 上述した酸素イオン透過モジュールはいずれも、その酸素源供給室の位置と酸化反応室の位置とを逆にしても用いることができる。例えば、図5に示す酸素イオン透過モジュール2において、セラミック材12の内部を酸化反応室30とし、セラミック材12とケーシング42との間を酸素源供給室20としてもよい。また、酸素含有ガスおよび酸化反応室ガスの流通方向も図示したものに限られる
- 15 ものではない。例えば、図5に示す酸素イオン透過モジュール2において、貫通孔44から窒素を供給し、貫通孔42から排出してもよい。さらに、上述した酸素分離装置ではセラミック材の両面を短絡させる外部電極および外部回路を用いていないが、これらによりセラミック材の両面を短絡させるように装置を構成してもよい。そして、上述した酸素分離装置はいずれも、その酸化反応室に炭化水
- 20 素含有ガス等を供給することにより、これらの装置を酸化用反応装置（例えば炭化水素部分酸化用反応装置）その他の化学反応装置として用いることができる。

本発明を以下の実施例に基づいてさらに詳細に説明する。

<実験例1：焼結体の作製（1）>

- 25 原料粉末としての La_2O_3 , SrCO_3 , TiO_2 および Fe_2O_3 を、焼成後に得られる焼結体の組成を示す式 $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y)\text{O}_3$ においてxが0.1となり、yが0.9となる化学量論比で混合した。この混合物を大気中において1000℃で仮焼し、得られた仮焼物を粉砕した後、直径22mm、厚さ1.5mmの円盤状に成形した。この成形体を大気中において1600℃で焼成し

て実験例1の焼結体を作製した。

<実験例2～4：焼結体の作製(2)～(4)>

上記組成式におけるxおよびyがそれぞれ0.6および0.9(実験例2)、
5 0.9および0.9(実験例3)、0.6および0.5(実験例4)となるよう
な化学量論比で、原料粉末としての La_2O_3 、 SrCO_3 、 TiO_2 および Fe_2O_3
を混合した。その他の点については実験例1と同様にして、実験例2～4の焼結
体を作製した。

10 <実験例5：焼結体の作製(5)>

原料粉末としての La_2O_3 、 CaCO_3 、 TiO_2 および Fe_2O_3 を、焼成後に得
られる焼結体の組成を示す式 $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y)\text{O}_3$ においてxが0
15 .5となり、yが0.9となる化学量論比で混合した。その他の点については実
験例1と同様にして、実験例5の焼結体を作製した。

<実験例6：焼結体の作製(6)>

原料粉末として CaCO_3 に代えて BaCO_3 を用いた点以外は実験例5と同様
にして実験例6の焼結体を作製した。

20 <実験例7：導電性評価>

実験例1により得られた焼結体の導電性を測定した。測定は以下の方法により
行った。すなわち、各焼結体から直方体形状の試料を切り出した。これらの試料
に電極となる白金ペーストを塗布した後、白金線を接続して850～1100℃
で焼き付けた。そして、任意の酸素分圧および温度に調整可能な装置内で試料の
25 抵抗値を測定することにより導電率 σ (S/cm^2) を求めた。

酸素分圧 P_{O_2} を一定(約0.1Pa(約 1.0^{-6}atm))にしたときの温度と導電
率 σ との関係を表1に、温度を一定(800℃)にしたときの酸素分圧 P_{O_2} と導
電率 σ との関係を表2に示す。

表 1

温度(°C)	$\log \sigma$ (S/cm ²)
550	-0.7
600	-0.6
650	-0.6
700	-0.5
750	-0.4
800	-0.3
850	-0.2
900	-0.2

酸素分圧 P_{O_2} ; 約0.1 Pa

表 2

$\log P_{O_2}$ (atm)	$\log \sigma$ (S/cm ²)
0.1	0.7
-0.7	0.5
-6.4	-0.3
-13.5	-1.0
-14.2	-1.0
-17.1	-1.0
-22.0	-0.8
-26.0	-0.2

温度: 800°C

- 5 この表1および表2から判るように、実験例1により得られた焼結体は高温域において良好な電子伝導的酸素イオン伝導性を示した。このことは、外部電極や外部回路等を用いて焼結体の両面を短絡させることなく、実験例1の焼結体を酸素イオンを透過させる用途に使用し得ることを示している。

10 <実験例8：酸素分離性能評価>

実験例1～6により得られた各焼結体の両面に、酸素イオン透過促進触媒とし

- ての ($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}$) CoO_3 を塗布して、酸素分離用のセラミック材を作製した。これらのセラミック材を用いて図 1 に示す構成の酸素イオン透過モジュール 1 を作製した。この酸素イオン透過モジュール 1 の酸素源供給室 20 に、酸素含有ガスとしての空気（酸素分圧約 200 hPa（約 0.2 atm））を 100 ml/min の
- 5 流量で供給した。また、酸化反応室 30 には、酸化反応室ガスとしての窒素（酸素分圧約 0.1 Pa（約 10^{-5} atm））を 20 ml/min の流量で供給した。この状態で酸素イオン透過モジュール 1（セラミック材 10）の温度を 800℃ にして 30 分間維持した後、酸化反応室 30 から排出される酸化反応室ガスに含まれる酸素量をガスクロマトグラフにより測定し、800℃ におけるセラミック材 10 の
- 10 酸素透過量（酸素分子換算； $\mu\text{mol}/\text{min} \cdot \text{cm}^2$ ）を評価した。同様に、850℃ および 900℃ における酸素透過量を評価した。それらの結果を表 3 に示す。

表 3

	セラミック組成			酸素透過量 ($\mu\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$)		
	M	x	y	800℃	850℃	900℃
実験例1	Sr	0.1	0.9	16	17	20
実験例2	Sr	0.6	0.9	24	25	25
実験例3	Sr	0.9	0.9	31	33	34
実験例4	Sr	0.6	0.5	22	24	24
実験例5	Ca	0.5	0.9	25	27	26
実験例6	Ba	0.5	0.9	20	20	19

15

表 3 に示すように、実験例 1～6 の焼結体を用いたセラミック材はいずれも良好な酸素透過性を有していた。このことから、これらのセラミック材は酸素分離性能に優れていることが判る。

20 <実験例 9：炭化水素部分酸化性能評価（1）>

実験例 1～6 により得られた各焼結体の酸素源供給室側表面に酸素イオン透過促進触媒としての (La , Sr) CoO_3 を塗布し、酸化反応室側表面には酸化促進触媒としての Ni 系触媒を塗布して、炭化水素部分酸化反応用のセラミック

材を作製した。これらのセラミック材を用いて、実験例 8 と同様に、図 1 に示す構成の酸素イオン透過モジュール 1 を作製した。この酸素イオン透過モジュール 1 の酸素源供給室 20 に、酸素含有ガスとしての空気（酸素分圧約 200 hPa（約 0.2 atm））を 100 ml/min の流量で供給した。また、酸化反応室 30 には、酸化反応室ガスとしてのメタン-窒素混合ガス（メタンと窒素との体積比 = 1 : 1）を 5 ~ 20 ml/min の流量で供給した。この状態で酸素イオン透過モジュール 1（セラミック材 10）の温度を 900℃ にして 30 分間維持した後、酸化反応室 30 から排出される酸化反応室ガスに含まれる CO および CO₂ の量をガスクロマトグラフにより測定し、その量から 900℃ におけるセラミック材 10 の酸素透過量（酸素分子換算； $\mu\text{mol}/\text{min} \cdot \text{cm}^2$ ）を評価した。なお、この酸化反応室排出ガスには酸素はほとんど含まれていなかった。同様にして 1000℃ における酸素透過量を評価した。それらの結果を表 4 に示す。

表 4

	セラミック組成			酸素透過量 ($\mu\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$)	
	M	x	y	900℃	1000℃
実験例1	Sr	0.1	0.9	24	25
実験例2	Sr	0.6	0.9	52	54
実験例3	Sr	0.9	0.9	55	53
実験例4	Sr	0.6	0.5	45	52
実験例5	Ca	0.5	0.9	54	55
実験例6	Ba	0.5	0.9	43	45

表 4 に示すように、実験例 1 ~ 6 の焼結体を用いたセラミック材は、CO および CO₂ の量から換算した酸素透過性がいずれも良好であった。このことから、これらのセラミック材はメタンの部分酸化性能（炭化水素の部分酸化性能）に優れていることが判る。

< 実験例 10 : 焼結体の作製 (7) >

原料粉末としての La_2O_3 、 SrCO_3 、 TiO_2 および Fe_2O_3 を、焼成後に得

られる焼結体の組成を示す式 $(La_{1-x}Sr_x)(Ti_{1-y}Fe_y)O_3$ において x が 0.4 となり、 y が 0.9 となる化学量論比で混合した。この混合物を大気中において 1000℃ で仮焼し、得られた仮焼物を粉砕した後、直径 22mm、厚さ 1.5mm の円盤状に成形した。この成形体を大気中において 1600℃ で焼成して実験例 10 の焼結体（セラミック）を作製した。

<実験例 11：焼結体の作製（8）>

原料粉末としての La_2O_3 、 $BaCO_3$ 、 TiO_2 および Fe_2O_3 を、焼成後に得られる焼結体の組成を示す式 $(La_{1-x}Ba_x)(Ti_{1-y}Fe_y)O_3$ において x が 0.5 となり、 y が 0.9 となる化学量論比（実験例 6 とほぼ同組成）で混合した。その他の点については実験例 10 と同様にして、実験例 11 の焼結体を作製した。

<実験例 12：焼結体の作製（9）>

原料粉末としての La_2O_3 、 $CaCO_3$ 、 TiO_2 および Fe_2O_3 を、焼成後に得られる焼結体の組成を示す式 $(La_{1-x}Ca_x)(Ti_{1-y}Fe_y)O_3$ において x が 0.35 となり、 y が 0.9 となる化学量論比で混合した。その他の点については実験例 10 と同様にして、実験例 12 の焼結体を作製した。

<実験例 13：比較用焼結体の作製>

原料粉末としての La_2O_3 、 $SrCO_3$ 、 Ga_2O_3 および Fe_2O_3 を、焼成後に得られる焼結体の組成を示す式 $(La_{1-x}Sr_x)(Ga_{1-y}Fe_y)O_3$ において x が 0.3 となり、 y が 0.4 となる化学量論比で混合した。その他の点については実験例 10 と同様にして、実験例 13 の焼結体（比較用焼結体）を作製した。

<実験例 14：炭化水素部分酸化性能評価（2）>

実験例 10～13 により得られた各焼結体の酸素源供給室側表面に酸素イオン透過促進触媒としての $(La, Sr)CoO_3$ を塗布し、酸化反応室側表面には酸化促進触媒としての Ni 系触媒を塗布して、炭化水素部分酸化反応用のセラミ

ック材を作製した。これらのセラミック材を用いて図 1 に示す構成の酸素イオン透過モジュール 1 を作製した。

この酸素イオン透過モジュール 1 の酸素源供給室 20 に、酸素含有ガスとしての空気（酸素分圧約 200 hPa（約 0.2 atm））を 500 ml/min の流量で供給した。また、酸化反応室 30 には、酸化反応室ガスとしてのメタン-窒素混合ガス（メタンと窒素との体積比 = 55 : 45）を 15 ml/min の流量で供給した。炭化水素（ここではメタン）の流量に対して、酸素供給流量は約 12 倍である。この状態で酸素イオン透過モジュール 1（セラミック材 10）の温度を 900℃ にして 30 分間維持した後、酸化反応室 30 から排出される酸化反応室ガスの組成をガスクロマトグラフにより測定した。そのうち酸素を含む化学種（ここでは実質的に CO、CO₂ および O₂）の量から、900℃ におけるセラミック材 10 の酸素透過量（酸素分子換算；μmol/min・cm²）を評価した。その結果を表 5 に示す。

表 5

	セラミック組成	酸化反応室排出ガスの組成(vol%)					酸素透過量 (μmol/cm ² ・min)
		H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	O ₂	
実験例 10	La _{0.5} Sr _{0.4} Ti _{0.1} Fe _{0.9} O ₃	28	14	16	3	0.2	125
実験例 11	La _{0.5} Ba _{0.5} Ti _{0.1} Fe _{0.9} O ₃	29	13	14	1	0.3	98
実験例 12	La _{0.55} Ca _{0.35} Ti _{0.1} Fe _{0.9} O ₃	38	10	12	1	0.2	73
実験例 13	La _{0.7} Sr _{0.3} Ga _{0.6} Fe _{0.4} O ₃	37	16	13	0.8	0.25	100

15

表 5 に示すように、実験例 10～12 の焼結体を用いたセラミック材は、CO、CO₂ および O₂ の量から換算した酸素透過性がいずれも良好であった。このことから、これらのセラミック材はメタンの部分酸化性能（炭化水素の部分酸化性能）に優れていることが判る。その酸素透過性は、(La_{0.7}Sr_{0.3})(Ga_{0.6}Fe_{0.4})O₃ の組成で示される実験例 13 の焼結体（比較用焼結体）を用いたセラミック材と同等か、あるいは実験例 13 によるセラミック材を上回るものであった。

なお、実験例 10～12 の焼結体の原料粉末として用いた TiO₂ は、実験例

1 3の焼結体の原料粉末として用いた Ga_2O_3 に比べて明らかに安価に入手することができる。また、この評価試験後の各セラミック材の酸化反応室側表面を目視にて観察したところ、実験例4によるセラミック材に比べて、実験例10～12によるセラミック材では炭素の析出が少ないことが認められた。この評価試験後のセラミック材には、いずれもクラック等の異常は観察されなかった。

<実験例15：焼結体の作製(10)>

原料粉末としての La_2O_3 、 $SrCO_3$ 、 TiO_2 および Fe_2O_3 を、焼成後に得られる焼結体の組成を示す式 $(La_{1-x}Sr_x)(Ti_{1-y}Fe_y)O_3$ においてxが0.3となり、yが0.9となる化学量論比で混合した。この混合物を大気中において1000℃で仮焼し、得られた仮焼物を粉碎した後、外径20mm、長さ150mmの試験管状（丸底を有する閉管状）に成形した。この成形体を大気中において1600℃で焼成して実験例15の焼結体（セラミック）を作製した。得られた焼結体の膜厚（壁面の厚さ）は約0.5mmであった。

15

<実験例16：焼結体の作製(11)>

上記組成式におけるxおよびyがそれぞれ0.3および0.7となるような化学量論比で、原料粉末としての La_2O_3 、 $SrCO_3$ 、 TiO_2 および Fe_2O_3 を混合した。その他の点については実験例15と同様にして実験例16の焼結体を作製した。得られた焼結体の膜厚は0.3mm以下（約0.28mm）であった。

20

<実験例17：焼結体の作製(12)>

上記組成式におけるxおよびyがそれぞれ0.5および0.5となるような化学量論比で、原料粉末としての La_2O_3 、 $SrCO_3$ 、 TiO_2 および Fe_2O_3 を混合した。その他の点については実験例15と同様にして実験例17の焼結体を作製した。得られた焼結体の膜厚は0.3mm以下（約0.28mm）であった。

25

<実験例18：焼結体の作製(13)>

上記組成式におけるxおよびyがそれぞれ0.7および0.5となるような化

学量論比で、原料粉末としての La_2O_3 、 SrCO_3 、 TiO_2 および Fe_2O_3 を混合した。その他の点については実験例15と同様にして実験例18の焼結体を作製した。得られた焼結体の膜厚は約0.3mmであった。

5 <実験例19：焼結体の作製（14）>

原料粉末としての La_2O_3 、 BaCO_3 、 TiO_2 および Fe_2O_3 を、焼成後に得られる焼結体の組成を示す式 $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y)\text{O}_3$ においてxが0.4となり、yが0.8となる化学量論比で混合した。その他の点については実験例15と同様にして実験例19の焼結体を作製した。得られた焼結体の膜厚は
10 約0.6mmであった。

<実験例20：焼結体の作製（15）>

上記組成式におけるxおよびyがそれぞれ0.4および0.6となるような化学量論比で、原料粉末としての La_2O_3 、 BaCO_3 、 TiO_2 および Fe_2O_3 を混
15 合した。その他の点については実験例19と同様にして、実験例20の焼結体を作製した。得られた焼結体の膜厚は0.4mm以下（約0.36mm）であった。

<実験例21：焼結体の作製（16）>

原料粉末としての La_2O_3 、 CaCO_3 、 TiO_2 および Fe_2O_3 を、焼成後に得
20 られる焼結体の組成を示す式 $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y)\text{O}_3$ においてxが0.25となり、yが0.75となる化学量論比で混合した。その他の点については実験例15と同様にして実験例21の焼結体を作製した。得られた焼結体の膜厚は0.5mm以下（約0.48mm）であった。

25 <実験例22：炭化水素部分酸化性能評価（3）>

実験例15～21により得られた各焼結体の内面（酸素源供給室側表面）に酸素イオン透過促進触媒としての $(\text{La}, \text{Sr})\text{CoO}_3$ を付着させた。また、それらの焼結体の外面（酸化反応室側表面）には酸化促進触媒としてのNi系触媒を付着させた。このようにして炭化水素部分酸化反応用のセラミック材を作製し

- た。これらのセラミック材を用いて図 7 に示す構成の酸素イオン透過モジュール 1 を作製した。この酸素イオン透過モジュール 1 の酸素源供給室 20 に、酸素含有ガスとしての空気（酸素分圧約 200 hPa（約 0.2 atm））を 1000 ml/min の流量で供給した。また、酸化反応室 30 には、酸化反応室ガスとしてのメタン-窒素混合ガス（メタンと窒素との体積比 = 2 : 1）を 5 ~ 60 ml/min（ここでは 15 ml/min）の流量で供給した。この状態で酸素イオン透過モジュール 1（セラミック材 10）の温度を 900℃ にして 30 分間維持した後、酸化反応室 30 から排出される酸化反応室ガスの組成をガスクロマトグラフにより測定した。そのうち酸素を含む化学種（ここでは実質的に CO、CO₂ および O₂）の量から、900℃ におけるセラミック材 10 の酸素透過量（酸素分子換算； $\mu\text{mol}/\text{min} \cdot \text{cm}^2$ ）を評価した。その結果を表 6 に示す。

表 6

	セラミック組成	膜厚 (μm)	酸素透過量 ($\mu\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$)	還元膨張率 (%)	耐久性
実験例 15	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ti}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_3$	0.5	125	0.7	○
実験例 16	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ti}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$	<0.3	35	0.1	◎
実験例 17	$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$	<0.3	12	<0.01	◎
実験例 18	$\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Ti}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$	0.3	29	0.3	○
実験例 19	$\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.4}\text{Ti}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$	0.6	98	0.65	○
実験例 20	$\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.4}\text{Ti}_{0.2}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$	<0.4	23	0.1	◎
実験例 21	$\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{O}_3$	<0.5	20	0.1	◎

- 表 6 に示すように、実験例 15 ~ 21 の焼結体を用いたセラミック材は、CO および CO₂ の量から換算した酸素透過性がいずれも良好であった。このことから、これらのセラミック材はメタンの部分酸化性能（炭化水素の部分酸化性能）に優れていることが判る。

20 <実験例 23：熱膨張率評価>

仮焼物を円柱状に成形した点以外は上記実験例 15 ~ 21 と同様にして焼結体を作製した。これらの焼結体を切り出して、直径 5 mm、長さ 20 mm の円柱状の

試験片を作製した。この試験片を用いて空気雰囲気（酸素分圧約 200 hPa（約 0.2 atm））および還元雰囲気（水素 5 vol%、窒素の 95 vol%を含有する）で室温から 800℃までの間の伸びを測定し、その伸びを室温における長さに対する百分率で表した。このようにして、各焼結体につき空気雰囲気下における熱膨張率 E_{air} および還元雰囲気下における熱膨張率 E_{red} を求めた。これらの差 ($E_{red} - E_{air}$) を各焼結体の還元膨張率 (%) として表 6 に併せて示す。

<実験例 24：耐久性評価>

実験例 22 と同様の条件で炭化水素部分酸化試験を継続して行い、排出される酸化反応室ガスの組成をガスクロマトグラフにより測定した。これにより、試験開始から焼結体にクラックが生じる（空気がリークする）までの時間を調べた。その結果を表 6 に併せて示す。表 6 中、「◎」は試験開始からリークが生じるまでの時間が 10 時間以上であったことを示し、「○」はリークが生じるまでの時間が 2 時間以上（2～10 時間）であったことを示す。

なお、実験例 15 と同様の操作により実験例 13 の組成 ($(La_{0.7}Sr_{0.3})(Ga_{0.6}Fe_{0.4})O_3$) を有する焼結体を作製し、実験例 15～21 の焼結体と同様に炭化水素部分酸化試験を行って焼結体の耐久性を評価したところ、試験開始から 1 時間未満でリークが生じた。

以上、本発明の具体例を詳細に説明したが、これらは例示にすぎず、特許請求の範囲を限定するものではない。特許請求の範囲に記載の技術には、以上に例示した具体例を様々に変形、変更したものが含まれる。

また、本明細書または図面に説明した技術要素は、単独であるいは各種の組み合わせによって技術的有用性を発揮するものであり、出願時請求項記載の組み合わせに限定されるものではない。また、本明細書または図面に例示した技術は複数目的を同時に達成するものであり、そのうちの一つの目的を達成すること自体で技術的有用性を持つものである。

請求の範囲

1. ペロブスカイト型の結晶構造を有し、
一般式 $(\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y)\text{O}_3$
- 5 (ただし、Lnはランタノイドから選択される少なくとも一種であり、
MはSr, CaおよびBaからなる群から選択される少なくとも一種であり、
 $0 < x < 1$, $0.4 \leq y < 1$, $x + y \geq 1$ である。)
で表される組成をもつセラミック材。
2. 上記MはSrであり、
- 10 上記xは $0.3 \leq x \leq 0.5$ を満たし、
上記yは $0.85 \leq y < 1$ を満たす、請求の範囲1に記載のセラミック材。
3. 上記MはBaであり、
上記xは $0.4 \leq x \leq 0.6$ を満たし、
上記yは $0.85 \leq y < 1$ を満たす、請求の範囲1に記載のセラミック材。
- 15 4. 上記MはCaであり、
上記xは $0.25 \leq x \leq 0.45$ を満たし、
上記yは $0.85 \leq y < 1$ を満たす、請求の範囲1に記載のセラミック材。
5. 上記MはSrであり、
上記xは $0.2 \leq x \leq 0.6$ を満たし、
- 20 上記yは $0.5 \leq y < 1$ を満たし、かつ
上記x+yは $1 \leq x + y < 1.2$ を満たす、請求の範囲1に記載のセラミック材。
6. 上記MはBaであり、
上記xは $0.3 \leq x \leq 0.7$ を満たし、
- 25 上記yは $0.5 \leq y < 1$ を満たし、かつ
上記x+yは $1 \leq x + y < 1.2$ を満たす、請求の範囲1に記載のセラミック材。
7. 上記MはCaであり、
上記xは $0.2 \leq x \leq 0.55$ を満たし、

上記 y は $0.5 \leq y < 1$ を満たし、かつ

上記 $x + y$ は $1 \leq x + y < 1.2$ を満たす、請求の範囲 1 に記載のセラミック材。

5 8. 膜状に形成されている、請求の範囲 1 から 7 のいずれか一項に記載のセラミック材。

9. その膜の少なくとも一方の表面に酸素イオンの透過を促進する触媒が付着している、請求の範囲 8 に記載のセラミック材。

10 10. 前記酸素イオン透過促進触媒として $(La_xSr_{1-x})M'O_3$ (ただし、 $0.1 \leq x < 1$ であり、 M' は Co , Cu , Fe , Mn から選択される一種以上である。)を含む、請求の範囲 9 に記載のセラミック材。

11. 多孔質支持体と、

その多孔体支持体の表面に設けられた、請求の範囲 8 に記載の膜状セラミック材とを備える積層型酸素イオン伝導部品。

15 12. 前記膜状セラミック材の表面および/または前記多孔質支持体に酸素イオンの透過を促進する触媒が付着している、請求の範囲 11 に記載の積層型酸素イオン伝導部品。

13. 前記酸素イオン透過促進触媒として $(La_xSr_{1-x})M'O_3$ (ただし、 $0.1 \leq x < 1$ であり、 M' は Co , Cu , Fe , Mn から選択される一種以上である。)を含む、請求の範囲 12 に記載の積層型酸素イオン伝導部品。

20 14. ケーシングと、

そのケーシングに収容された請求の範囲 1 から 7 のいずれか一項に記載のセラミック材と、

そのケーシング内にセラミック材に面して設けられており、酸素を含むガスが外部から供給される酸素源供給室と、

25 そのケーシング内にセラミック材に面して設けられており、かつ、そのセラミック材を介して酸素源供給室とは気密に区画されており、該酸素源供給室側からセラミック材を透過して供給される酸素イオンが介在する酸化反応を生じさせる酸化反応室とを備えた酸素イオン透過モジュール。

15. 請求の範囲 14 に記載の酸素イオン透過モジュールであって、

前記セラミック材は膜状に形成されており、その膜の酸素源供給室側表面に酸素イオンの透過を促進する触媒が付着している膜型酸素イオン透過モジュール。

16. 前記酸素イオン透過促進触媒として $(La_xSr_{1-x})M'O_3$ (ただし、 $0 < x < 1$ であり、 M' は Co, Cu, Fe, Mn から選択される一種以上である。) を含む、請求の範囲 15 に記載の膜型酸素イオン透過モジュール。

17. 請求の範囲 14 に記載の酸素イオン透過モジュールであって、

前記セラミック材は膜状に形成されており、その膜の酸化反応室側表面に酸化反応を促進する触媒が付着している膜型酸素イオン透過モジュール。

18. 前記酸化促進触媒として Ni 系触媒を含む、請求の範囲 17 に記載の膜型酸素イオン透過モジュール。

19. ケーシングと、

そのケーシングに収容された請求の範囲 11 に記載の積層型酸素イオン伝導部品と、

- そのケーシング内に積層型酸素イオン伝導部品に面して設けられており、酸素を含むガスが外部から供給される酸素源供給室と、

そのケーシング内に積層型酸素イオン伝導部品に面して設けられており、かつ、その部品を介して酸素源供給室とは気密に区画されており、該酸素源供給室側からセラミック材を透過して供給される酸素イオンが介在する酸化反応を生じさせる酸化反応室とを備えた酸素イオン透過モジュール。

20. 前記セラミック材の酸素源供給室側表面および／または前記セラミック材よりも酸素源供給室側に位置する前記多孔質支持体に酸素イオンの透過を促進する触媒が付着している、請求の範囲 19 に記載の酸素イオン透過モジュール。

21. 前記酸素イオン透過促進触媒として $(La_xSr_{1-x})M'O_3$ (ただし、 $0 < x < 1$ であり、 M' は Co, Cu, Fe, Mn から選択される一種以上である。) を含む、請求の範囲 20 に記載の酸素イオン透過モジュール。

22. 前記セラミック材の酸化反応室側表面および／または前記セラミック材よりも酸化反応室側に位置する前記多孔質支持体に酸化反応を促進する触媒が付着している、請求の範囲 19 に記載の酸素イオン透過モジュール。

23. 前記酸化促進触媒として Ni 系触媒を含む、請求の範囲 22 に記載の酸素

イオン透過モジュール。

24. 請求の範囲14に記載の酸素イオン透過モジュールと、

そのモジュールの酸素源供給室に酸素を含むガスを流通させて前記セラミック材の酸素源供給室側表面と接触させる酸素源供給手段と、

- 5 そのモジュールの酸化反応室に酸素源供給室側よりも酸素分圧の低いガスを流通させてセラミック材の酸化反応室側表面と接触させる酸化反応室ガス流通手段とを備えた酸素分離装置。

25. 請求の範囲19に記載の酸素イオン透過モジュールと、

- 10 そのモジュールの酸素源供給室に酸素を含むガスを流通させて前記セラミック材の酸素源供給室側表面と接触させる酸素源供給手段と、

そのモジュールの酸化反応室に酸素源供給室側よりも酸素分圧の低いガスを流通させてセラミック材の酸化反応室側表面と接触させる酸化反応室ガス流通手段とを備えた酸素分離装置。

26. 請求の範囲14に記載の酸素イオン透過モジュールと、

- 15 そのモジュールの酸素源供給室に酸素を含むガスを供給して前記セラミック材の酸素源供給室側表面と接触させる酸素源供給手段と、

そのモジュールの酸化反応室に酸化対象ガスを含有しかつ酸素源供給室側よりも酸素分圧の低いガスを供給してセラミック材の酸化反応室側表面と接触させる酸化対象ガス供給手段とを備えた酸化用反応装置。

- 20 27. 請求の範囲26に記載の酸化用反応装置であって、

前記酸化対象ガスは炭化水素であり、前記酸素源供給手段によって供給される酸素供給流量は前記酸化対象ガス供給手段によって供給される炭化水素流量の2倍以上である炭化水素部分酸化用反応装置。

28. 請求の範囲19に記載の酸素イオン透過モジュールと、

- 25 そのモジュールの酸素源供給室に酸素を含むガスを供給して前記セラミック材の酸素源供給室側表面と接触させる酸素源供給手段と、

そのモジュールの酸化反応室に酸化対象ガスを含有しかつ酸素源供給室側よりも酸素分圧の低いガスを供給してセラミック材の酸化反応室側表面と接触させる酸化対象ガス供給手段とを備えた酸化用反応装置。

29. 請求の範囲28に記載の酸化用反応装置であって、

前記酸化対象ガスは炭化水素であり、前記酸素源供給手段によって供給される酸素供給流量は前記酸化対象ガス供給手段によって供給される炭化水素流量の2倍以上である炭化水素部分酸化用反応装置。

FIG. 1

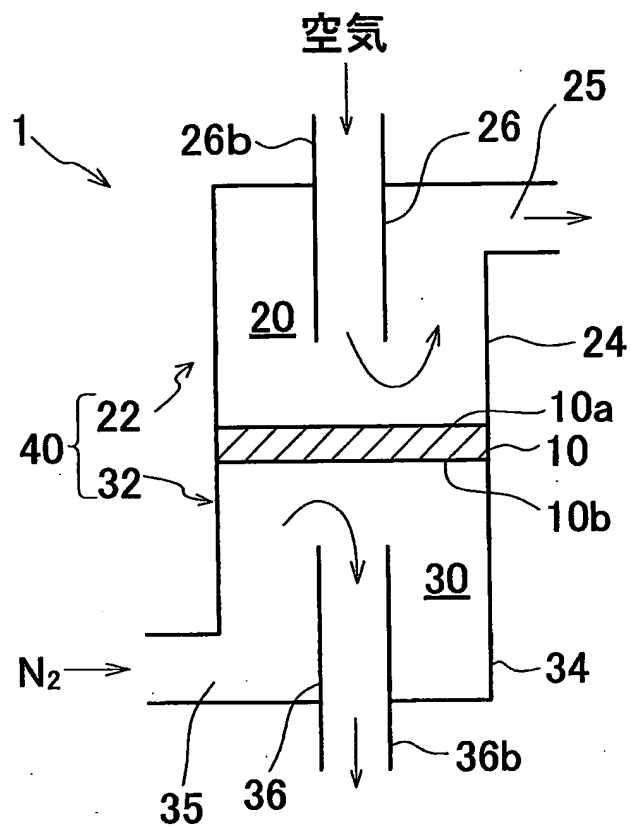
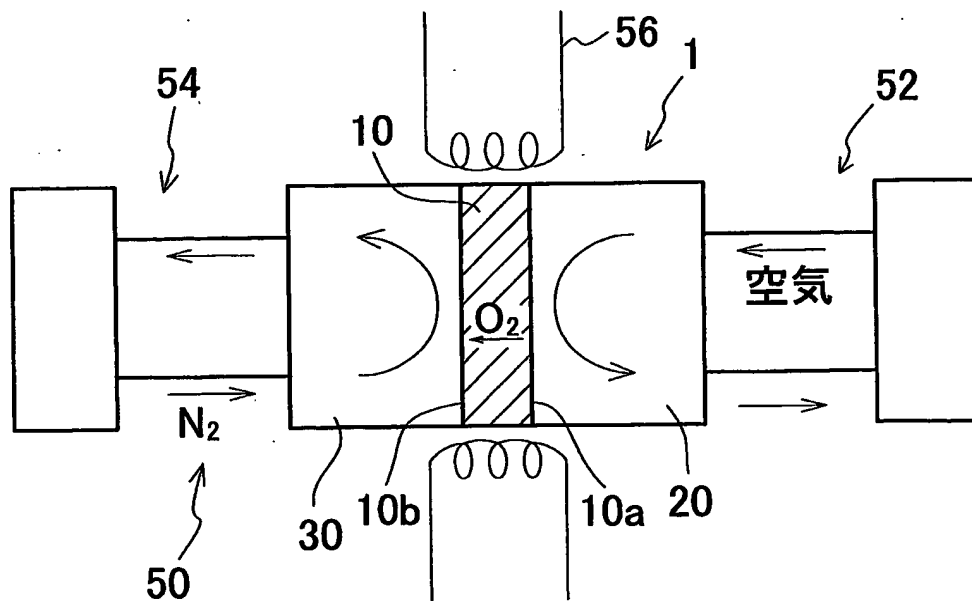


FIG. 2



2/6

FIG. 3

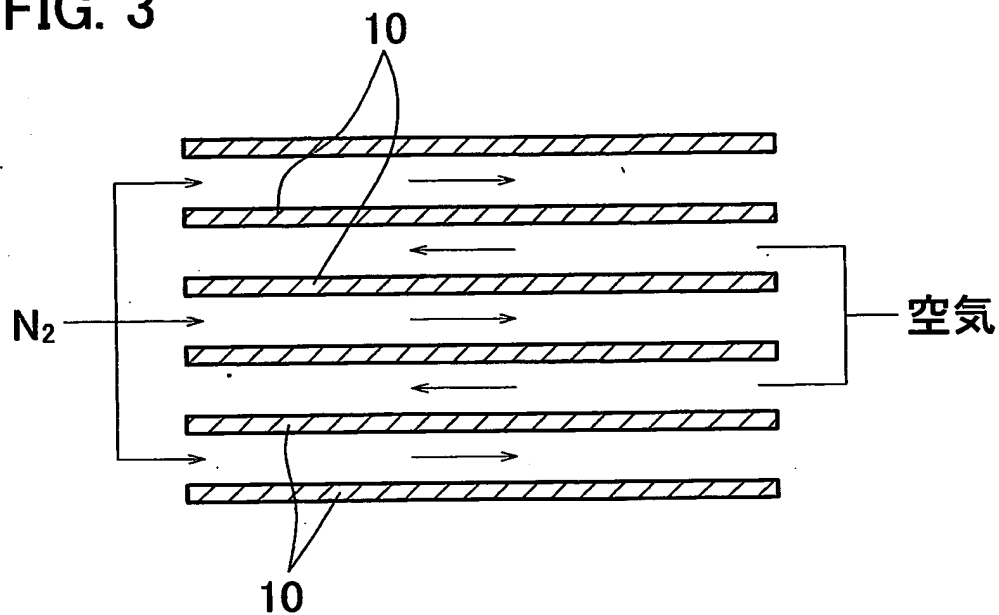
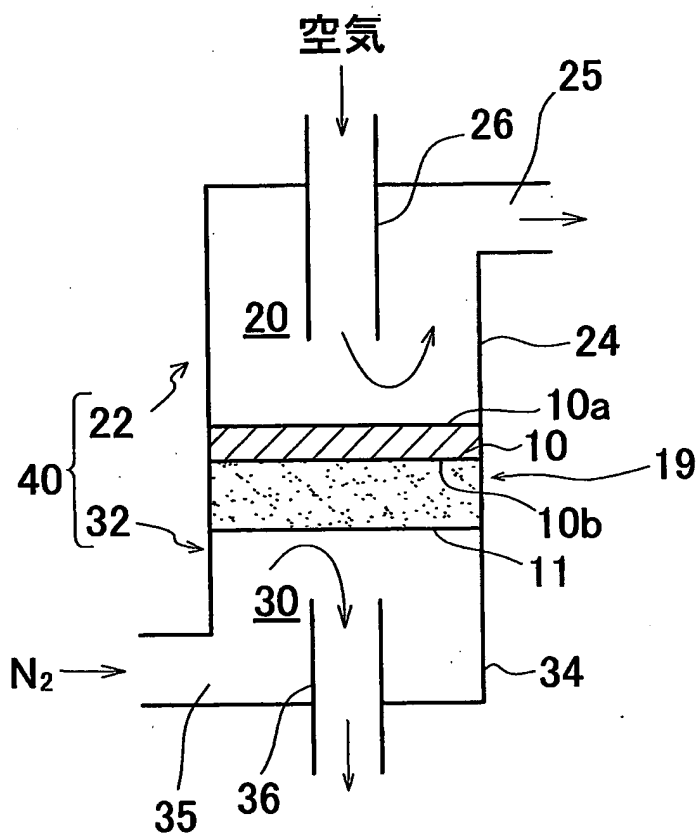


FIG. 4



3/6

FIG. 5

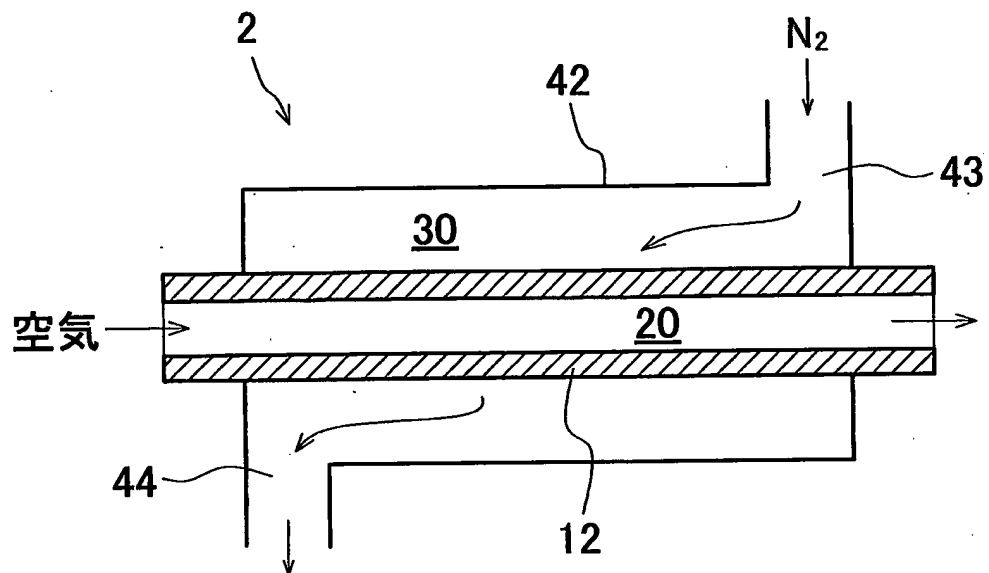


FIG. 6

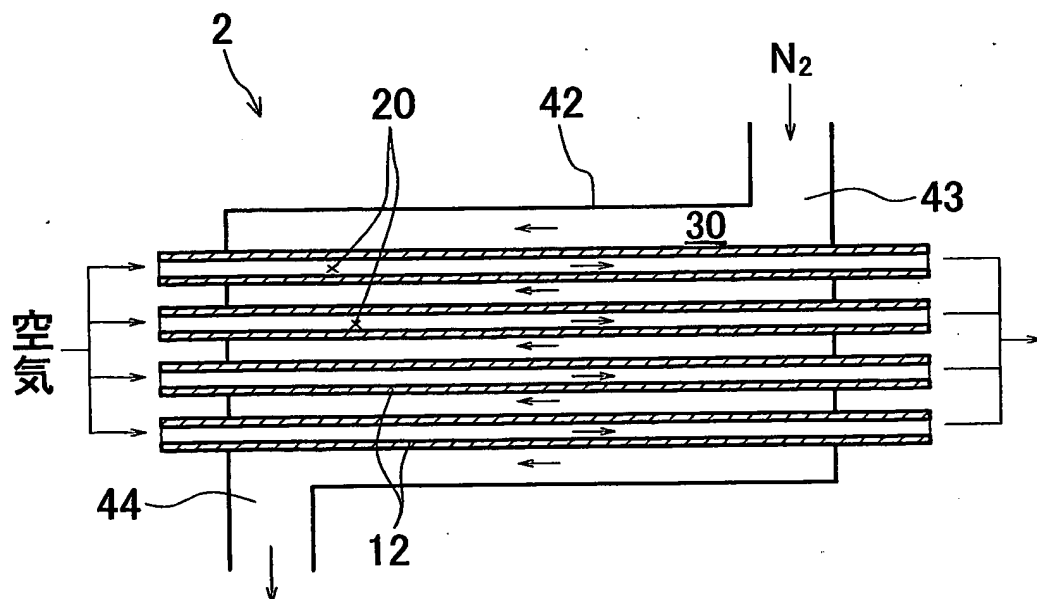


FIG. 7

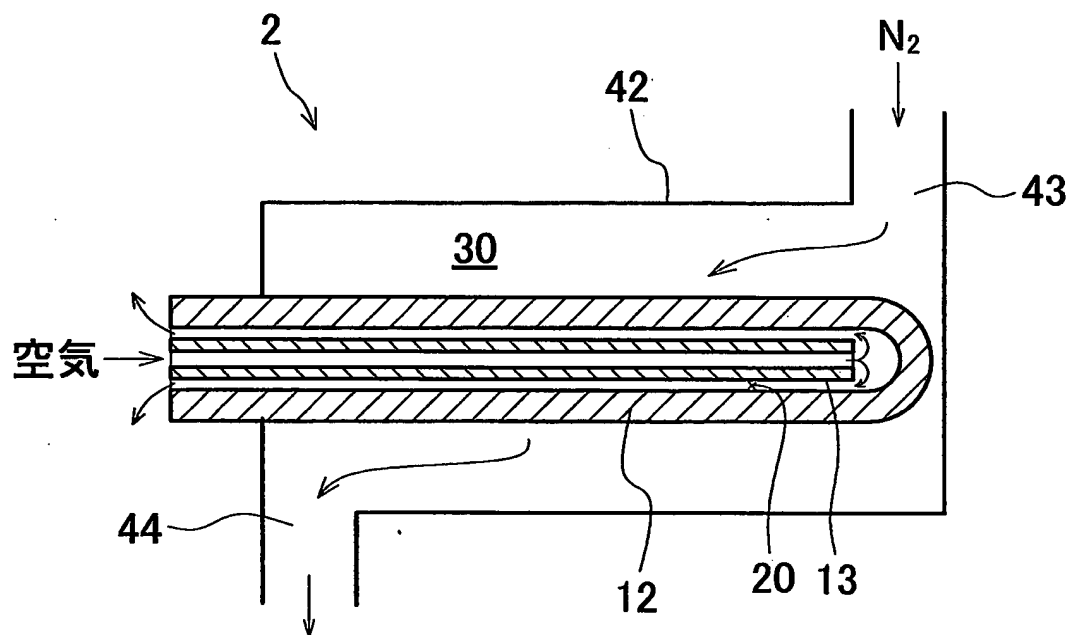


FIG. 8

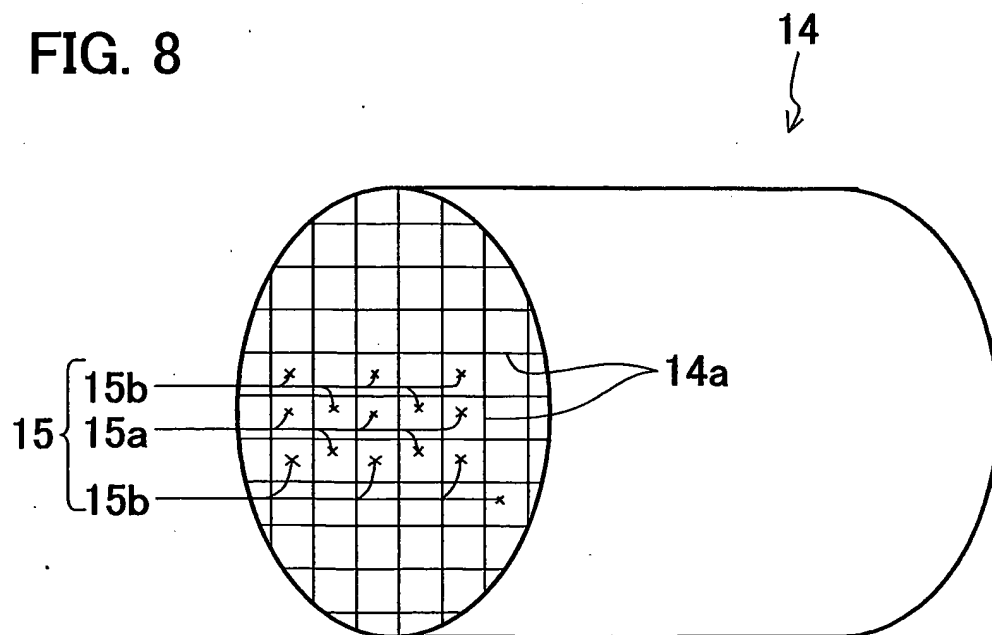


FIG. 9

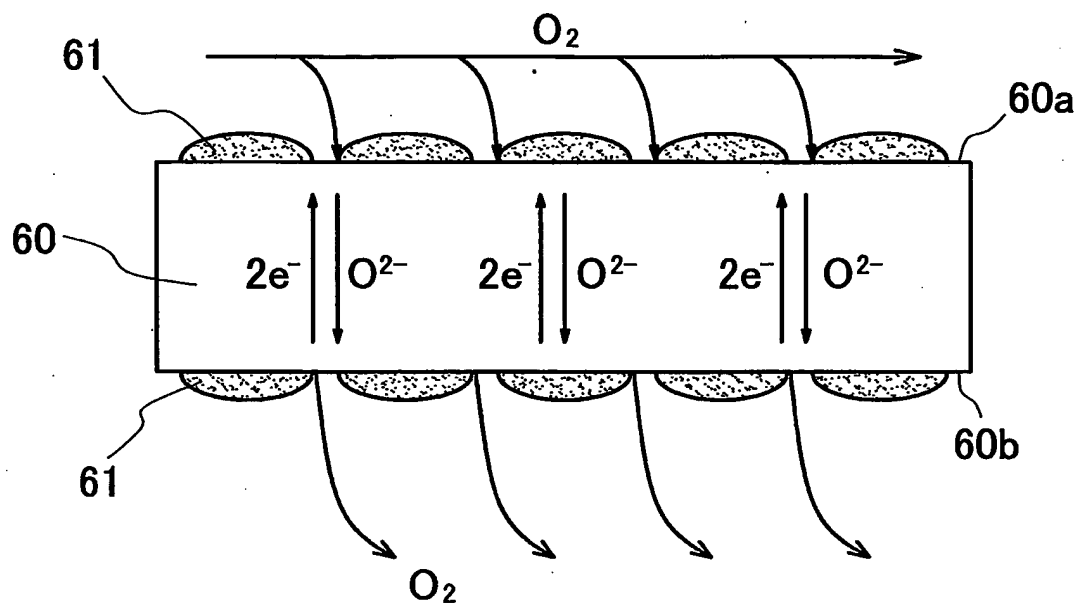


FIG. 10

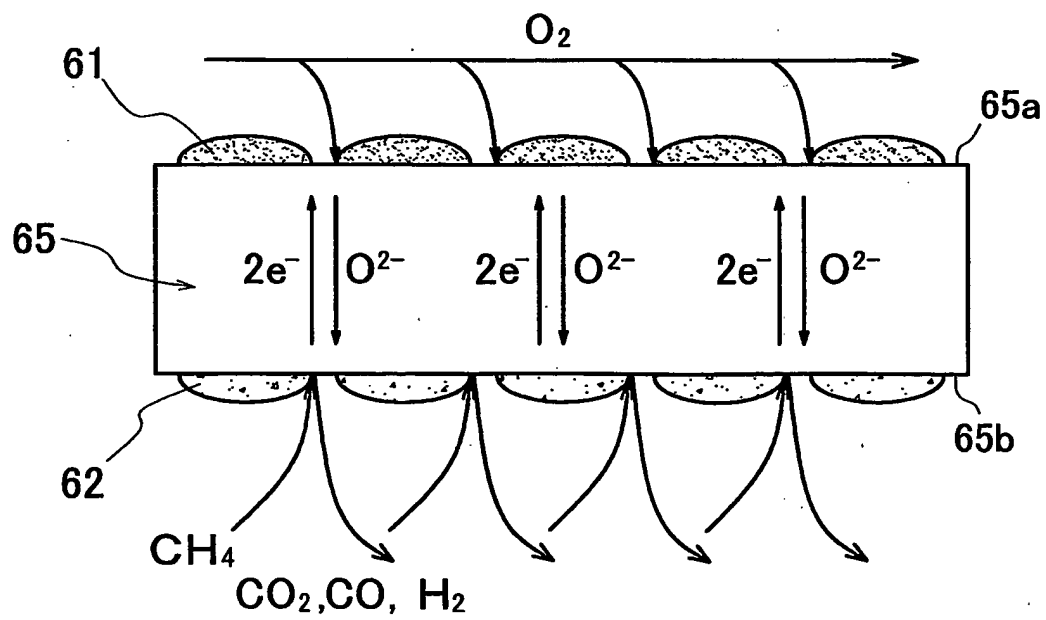


FIG. 11

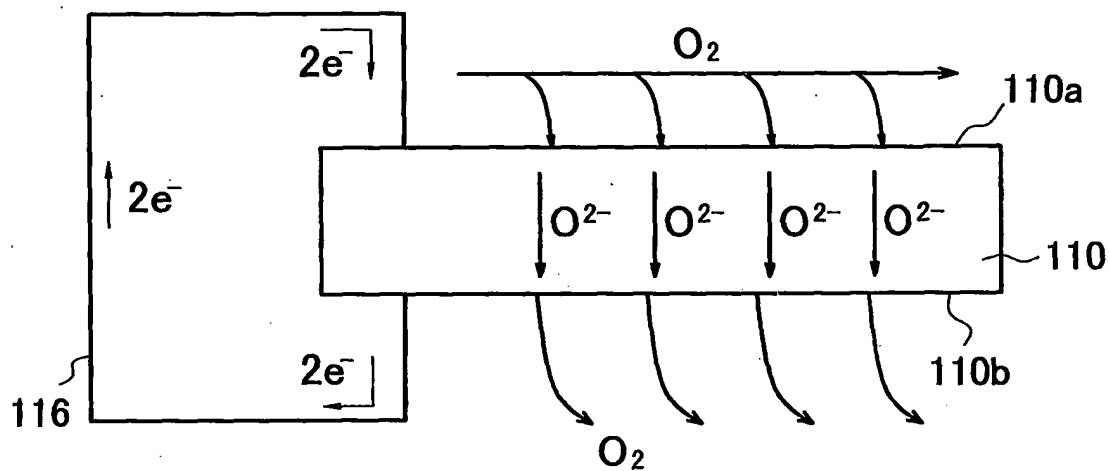
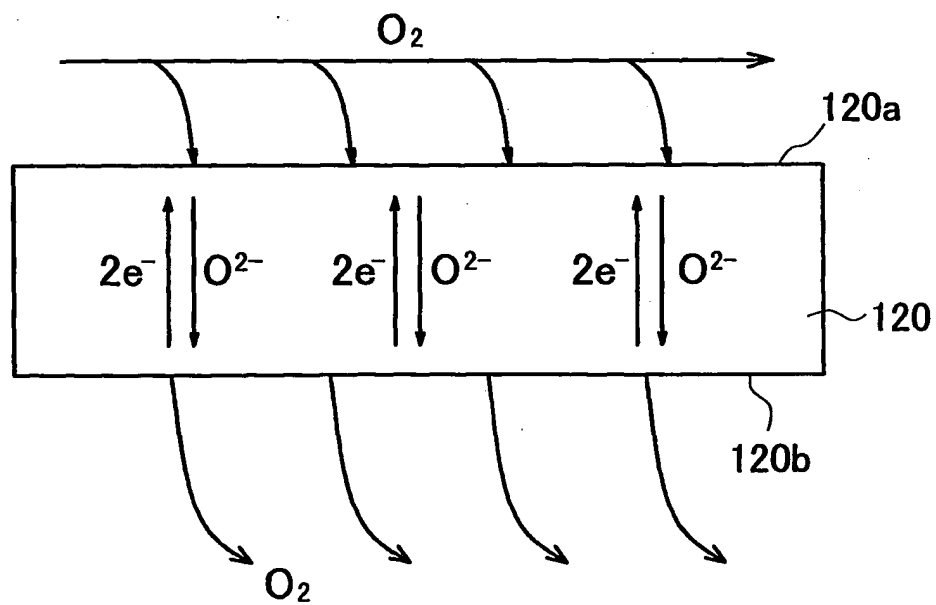


FIG. 12



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/11593

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C04B35/50, C04B35/46, B01D71/02, B01J19/24, C01B13/02,
C01B3/36, C07C5/48, C07C11/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C04B35/42-35/50, B01D71/00-71/82, B01J19/00-19/32,
C01B13/00-13/36, C01B3/00-3/58, C07C5/00-5/56,
C07C11/00-11/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA, REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	J.W. STEVENSON [MIXED OXYGEN ION/ELECTRON-CONDUCTING CERAMICS FOR OXYGEN SEPARATION], PROCEEDINGS OF THE TENTH ANNUAL CONFERENCE ON FOSSIL ENERGY MATERIALS (1996), pages 117 to 126	1-8 9-29
X Y	D.P. FAGG [THE STABILITY AND MIXED CONDUCTIVITY IN La AND Fe DOPED SrTiO ₃ IN THE SEARCH FOR POTENTIAL SOFC ANODE MATERIALS], JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY (2001), Vol.21, Pages 1831 to 1835	1, 2, 5, 8 9-29
X	JP 2000-103668 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), Claims; table 1 & US 6346497 B1	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 February, 2003 (06.02.03)

Date of mailing of the international search report
18 February, 2003 (18.02.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/11593

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 4-160048 A (Ube Industries, Ltd.), 03 June, 1992 (03.06.92), Claims (Family: none)	1-7
Y	EP 1095914 A2 (NIPPON STEEL CORP.), 02 May, 2001 (02.05.01), Claims; Fig. 7 & JP 2002-12472 A Claims	9-29
Y	EP 0399833 A1 (THE STANDARD OIL CO.), 28 November, 1990 (28.11.90), Claims; examples & JP 6-56428 A Claims; examples	9-29
A	WO 99/21640 A1 (AMOCO CORP.), 06 May, 1999 (06.05.99), Claims & JP 2001-518014 A Claims	1-29

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ⁷ C04B35/50、C04B35/46、B01D71/02、B01J19/24、
C01B13/02、C01B3/36、C07C5/48、C07C11/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ⁷ C04B35/42-35/50、B01D71/00-71/82、
B01J19/00-19/32、C01B13/00-13/36、C01B3/00-3/58、
C07C5/00-5/56、C07C11/00-11/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2003年
日本国登録実用新案公報 1994-2003年
日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA, REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J. W. STEVENSON「MIXED OXYGEN ION/ELECTRON-CONDUCTING CERAMICS FOR OXYGEN SEPARATION」, PROCEEDINGS OF THE TENTH ANNUAL CONFERENCE ON FOSSIL ENERGY MATERIALS (1996), 第117~126頁	1-8 9-29
X Y	D. P. FAGG「THE STABILITY AND MIXED CONDUCTIVITY IN La AND Fe DOPED SrTiO ₃ IN THE SEARCH FOR POTENTIAL SOFC ANODE MATERIALS」, JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY (2001), 第21巻, 第1831~1835頁	1, 2, 5, 8 9-29

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06.02.03

国際調査報告の発送日

18.02.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

武重 竜男



4T

9728

電話番号 03-3581-1101 内線 3463

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2000-103668 A (株式会社村田製作所) 、特許 請求の範囲、表1 & US 6346497 B1	1-7
X	J P 4-160048 A (宇部興産株式会社) 1992. 06. 03、特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7
Y	EP 1095914 A2 (NIPPON STEEL CORPORATION) 200 1. 05. 02、特許請求の範囲、図7 & J P 2002-124 72 A、特許請求の範囲	9-29
Y	EP 0399833 A1 (THE STANDARD OIL COMPANY) 199 0. 11. 28、特許請求の範囲、実施例 & J P 6-56428 A、特許請求の範囲、実施例	9-29
A	WO 99/21640 A1 (AMOCO CORPORATION) 1999. 05. 06、特許請求の範囲 & J P 2001-518014 A、特許請求の範囲	1-29